



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2010年 2月
博士學位論文

複合媒體를 利用한 鑛山排水
處理에 關한 研究

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

文 景 爛

複合媒體를 利用한 鑛山排水 處理에 關한 研究

A Study on the Treatment of Acidic Mine Drainage
Using Multi Media

2010年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

文 景 爛

複合媒體를 利用한 鑛山排水 處理에 關한 研究

指導教授 申 大 允

이 論文을 工學博士學位 申請論文으로 提出함.

2009年 10月 日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

文 景 爛

文景爛의 工學博士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 炯 一 (印)

委 員 朝鮮大學校 教授 朴 天 永 (印)

委 員 朝鮮大學校 教授 鄭 京 勳 (印)

委 員 全南道立大學 教授 李 鎔 桓 (印)

委 員 朝鮮大學校 教授 申 大 允 (印)

2009年 12月

朝鮮大學校 大學院

目 次

List of Tables	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	vi
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	3
A. AMD의 특성	3
1. AMD의 발생	3
2. AMD 수질기준	8
3. AMD의 수질조사 항목 및 특성	10
B. AMD 정화방법	16
1. 적극적 처리법	18
2. 소극적 처리법	23
C. 중금속의 화학적 침전	31
D. 감람석	36
III. 실험 및 분석 방법	37
A. 실험방법	37
1. 실험재료	37
2. 복합매체 제조 및 특성조사	37
3. 복합매체의 AMD 처리효율 조사	39
4. 복합매체의 중금속처리 기작 규명	42
B. 분석방법	42

IV. 결과 및 고찰	44
A. AMD 특성	44
B. 복합매체의 특성	46
1. 복합매체의 성분 분석	46
2. 물리적 특성	53
3. 열중량 분석	57
C. AMD의 중금속 처리	61
1. 복합매체의 ANP 산정	61
2. 회분식 흡착속도 실험	66
3. 연속처리 시스템운전에 의한 중화 및 중금속 제거효율	71
4. 복합매체의 중금속 제거 메카니즘	84
V. 결 론	85
참 고 문 헌	87

List of Tables

Table 1. Some important metal sulfides which occur in mining regions	4
Table 2. The quality of abandoned mine	8
Table 3. The quality of water generated from domestic abandoned coal mine	9
Table 4. The comparison of the drainage generated from coal mines and	9
Table 5. Mine water quality analyte matrix in terms of treatability	11
Table 6. Comparison of passive and active treatment	17
Table 7. Chemical compounds used in chemical treatment for AMD	19
Table 8. Solubility products of some metal sulfides and hydroxides at 25°C ..	31
Table 9. Solubility products of some metal and hydroxides	32
Table 10. Instrumental condition of BET	43
Table 11. Instrumental condition of TGA	43
Table 12. Chemical analysis of the acid mine drainage(AMD) sample	45
Table 13. Characteristics chemical of medium	46
Table 14. Surface area, pore volume, and pore diameter of the multi media	56
Table 15. The volume of producing alkalinity for the amount of multi media	62

List of Figures

Fig. 1. Photo of pyrite, goethite and olivine	4
Fig. 2. Emission process of pollutants from the mining activity	5
Fig. 3. Selection of treatment technologies by pollutant loading	17
Fig. 4. Selection procedure of passive treatment unit operations	27
Fig. 5. Eh-pH diagram for part of the system Fe-O-S-H at 25°C and 1bar	33
Fig. 6. Eh-pH diagram for part of the system Al-O-H at 25°C and 1bar	34
Fig. 7. Eh-pH diagram for part of the system Mn-C-S-O-H at 25°C and 1bar	35
Fig. 8. Flow diagram of media manufacturing	38
Fig. 9. Photographs of column test multi media for acidic mine drainage	40
Fig. 10. Photographs of continuous system for acidic mine drainage	41
Fig. 11. XRD pattern of olivine	47
Fig. 12. XRD pattern of zeolite	48
Fig. 13. XRD pattern of activated carbon	48
Fig. 14. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the 2.5 media	51
Fig. 15. Nitrogen adsorption/desorption isotherm of the 3.0 media	52
Fig. 16. Pore size distribution of 2.5 media(DFT)	53
Fig. 17. Pore size distribution of the 3.0 media(DFT)	54
Fig. 18. Pore size distribution of 2.5 media.(BJH)	55
Fig. 19. Pore size distribution of the 3.0 media(BJH)	55
Fig. 20. Thermo-gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) plot of the multi media 2.5 in an air atmosphere.	58
Fig. 21. Thermo-gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) plot of the multi media 3 in an air atmosphere	59
Fig. 22. XRD pattern of multi media	60
Fig. 23. The volume of producing alkalinity for the amount of multi media	62
Fig. 24. XRD pattern of multi media	63

Fig. 25. XRD pattern of multi media of treated with the distilled water.	63
Fig. 26. EDS of multi media	65
Fig. 27. EDS of leached multi media by distilled water.	65
Fig. 28. Variation of concentration of pH with the sorption batch experiments ...	66
Fig. 29. Variation of concentration of Fe^T with the sorption batch experiments ..	67
Fig. 30. Variation of concentration of Fe^T with the sorption batch experiments ..	68
Fig. 31. Photograph of produced precipitation by neutralization	69
Fig. 32. SEM images of multi media and generated iron hydroxide	69
Fig. 33. SEM images and EDS of generated iron hydroxide	70
Fig. 34. EDS of generated iron hydroxide	70
Fig. 35. Variation of concentration of pH with the sorption batch experiments ...	71
Fig. 36. Concentration of residual Fe^T and removal rate.	73
Fig. 37. Eh of the water containing iron compound formed with pH on generic iron Eh-pH diagram.	74
Fig. 38. X-ray diffraction patterns of the reaction products precipitated from suspension gel	75
Fig. 39. XRD pattern of precipitation	76
Fig. 40. Concentration of residual Fe and removal rate as a function of contact time	77
Fig. 41. Eh of the water containing aluminum compound formed of pH on generic Eh-pH diagram for aluminum	79
Fig. 42. SEM image and EDS of Al precipitation of multi media surface	80
Fig. 43. Concentration of residual Fe^T and removal rate of contact time ..	81
Fig. 44. Eh of the water containing manganese compound formed with pH on generic Eh-pH diagram for manganese	83

ABSTRACT

A Study on the Treatment of Acidic Mine Drainage Using Multi Media

Moon Kyoung Ran
Advisor : Prof. Shin Dae-Yewn Ph. D.
Department of Environmental Engineering
Graduate School of Chosun University

Chemical decomposition of pyrite was performed to propose a fundamental treatment for AMD(acid mine drainage). Because AMD is generated from chemical and/or biochemical decomposition of pyrite in abandoned mine adits and tailings, and shows low pH, high acidity and high concentration of Fe^{T} , Al^{3+} , Mn^{2+} and SO_4^{2-} .

The performance and life of SAPS depended on decrease in permeability and retention time due to accumulation of sludge.

This study investigates the removal ability of Fe^{T} , Al^{3+} and Mn^{2+} by multi-media from wastewater impacted by acid mine drainage.

Multi media olivine, zeolite and activated carbon was manufactured by mixing a olivine : zeolite : activated carbon : 3:2:1 showed that the high neutralization efficiency for AMD and maintained the pH value above 7.5. The adsorption of Fe^{T} and Mn^{2+} by the samples was influenced by compositions of adsorbing agents. The experimental results of desorption revealed that when the adsorption or precipitation occurs, there was no significant releasing

from all adsorbing agents.

In this study, the results suggest that multi-media can be used successfully in the treatment of acid mine drainages with mixed metal-contaminated wastewater.

Multi media used as a neutralizer and adsorbing agents. In general, the effect of neutralization depended upon both the position of reaction and the amount of supply of neutralizer. It was observed that the neutralization was enhanced as the reaction with acid mine drainage occurred at the upper part of reactor with sufficient supply of neutralizer. When the reaction was sustained in upper part of the reactor and flushing unit, the neutralizer was not affected by precipitates and the reaction could last until all of neutralizer was consumed.

Thus, multi media will be provide in the reduced heavy metals level and fine water quality of effluent in acidic mine drainage.

I. 서 론

우리나라 금속광산은 1910년부터 약 20년 동안 일본이 금, 은, 구리, 아연, 납 등의 자원을 착취하기 위해 집중적으로 개발되었고, 1970년대부터 1980년대 중반까지 국가경제를 발전시키기 위해 개발이 재개되었다.

2000년도 기준으로 금속광산 318개소, 석탄광산 379개소 및 비금속광산 1,173개소 등 총 1,870개소의 광산이 가행되었으나 생산성이 저하되어 대부분 휴광 또는 폐광되고, 2004년도에는 금속광산 9개소, 석탄광산 9개소 및 비금속광산 432개소 등 450개소가 개발되고 있다.

휴·폐광산 주변에는 황철석, 황동석, 유비철석, 섬아연석, 방연석, 자류철석 등 황화광물의 폐석이 대기 중에 방치되어 이들이 화학적·생화학적으로 산화되고, 강수가 이러한 폐석이나 매립된 광미와 접촉할 때 카드뮴, 구리, 납, 아연 등 중금속의 황산염이 침출되어 pH가 낮은 산성수로서 고여 있거나 유출되는데 이를 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)라고 한다.

AMD는 하류로 유하하는 동안 토양, 지하수 및 수계를 오염시킨다. 수계 및 토양에 배출된 중금속은 분해되지 않고 생물축적 되어 수생생태계를 파괴하고 농·수산물의 성장을 저해하며 농·수산물에 흡수될 경우 공해병을 일으킬 수 있다.

AMD에 관한 연구는 외국의 경우 1970년 이전부터 진행되었다. Sato¹⁾는 산성화의 주요 원인물질인 황철석의 산화과정을 연구하여 황철석의 산화기작을 규명하였고, Beck²⁾은 미생물이 황철석의 산화를 촉진시킨다고 보고하였다. 또 AMD의 유입에 의한 주변 수계의 화학적 변화를 규명하는 연구로서 AMD의 특성, 용존이온의 거동^{3,4)}, 및 오염양상에 대한 지구화학적 연구 등이 수행되었고,^{5,6)} 이러한 연구 결과들을 바탕으로 다양한 방지기술이 개발되어 도입되고 있다.⁷⁻⁹⁾

국내에서는 AMD의 실태에 대해서 1980년대의 이춘택¹⁰⁾, 홍성규¹¹⁾ 등에 이어, 1990년대에는 정영욱과 Thornton,¹²⁾ 민정식 등,¹³⁾ 허봉과 유재영¹⁴⁾ 등이 보고한 이후, 지구화학적 특성을 규명하는 연구¹⁵⁻¹⁷⁾ 등이 보고되었다. AMD의 정화에 대해서는 인산염에 의한 중화,¹⁸⁾ 석회석에 의한 중화,¹⁹⁾ 생물학적 정화,²⁰⁾ ALD(anoxic lime stone drain)와 SAPS(successive alkalinity producing system)에 의한 정화,²¹⁾ 패각류에 의한 중화와 금속이온 제거,²²⁾ 제강 슬래그를 이용한 중화처리²³⁾

등이 보고되었다. 또한 ALD의 수명,²⁴⁾ 정화시설에 사용되는 유기물²⁵⁻²⁷⁾에 관한 연구와 자연정화시설의 기능과 효율증진에 대한 연구가 보고되었다.

휴·폐광산의 광해방지사업은 환경부에서 최근 10여 년 동안 25개 광산에 약 360억원을 투자하여 복토사업을 실시하고, 산업자원부에서는 몇몇 광산 광미장의 사방공사, 갱구폐쇄 등 복구사업을 실시하여 장기적으로 안전하고 위생적인 처리 기술의 개발 및 설치의 필요성이 제기되고 있다.

특히 폐광은 대개 깊은 산이나 인적이 드문 곳에 위치하여 접근하기 어려워서 폐수처리 시설을 설치하더라도 관리가 소홀해지기 쉽고, 유지비가 많이 소요될 경우에는 생산시설이 아니기 때문에 가동하기 곤란하므로 관리인이 상주할 필요가 없고 관리비가 적게 드는 자연친화적인 장치가 도입되지 않으면 안 된다.

지 등²⁸⁾은 정화시설 35개 중 가동되는 29개 시설의 가동상태와 처리효율을 파악한 결과 10개소에서는 갱구유출수가 정화시설로 누수 없이 유입되어 정상적으로 처리된 반면, 나머지 19개소는 오버플로우, 누수, 정화시설의 무용화, 가동불량 등의 원인으로 비정상 가동되었다고 보고하였다.

자연정화시설 비정상 가동의 주요 원인은 AMD가 중화제와 반응하여 생성되는 슬러지인데 중화제표면에 슬러지가 퇴적됨으로써 AMD의 유입을 제한하여 오버플로우를 일으키거나 배관의 막힘(clogging)현상이 발생되어 결국 가동불능상태에 도달한다. 이와 같이 자연정화시설은 초기에는 성능을 발휘하지만 슬러지가 퇴적됨에 따라 저수용량 및 침전조 접촉시간이 감소하고 처리율이 저하하며, 반대로 유량이 많거나 오염부하가 크면 시스템전체의 접촉시간이 줄어들어 처리율이 저하하는 단점이 있다.

본 연구에서는 복합매체를 이용하여 AMD를 안정적으로 처리하는 시스템을 개발하고자 한다. 이를 위하여 감람석, 제올라이트 및 활성탄을 이용하여 복합매체를 만들어 물리화학적 특성을 조사하고, 슬러지를 자동 배출하는 실험실규모의 연속 실험 장치를 제작하여 AMD를 주입하며 pH, 중금속 등의 변화를 조사하여 장치의 적정운전조건을 모색하였다.

II. 이론적 배경

A. AMD의 특성

1. AMD의 발생

AMD는 강우, 지표수 및 지하수 등이 광산 광도에 유입되어 외부로 유출되는 갱내수나, 토양에 퇴적된 폐광석 또는 광미로부터 유출되는 침출수에 의하여 발생한다.²⁹⁾

AMD는 지하에 있던 황화광물이 광산활동, 터널굴착 등에 의해 산화환경에 노출되면서 산소 및 물과 반응하여 생성된다. 이 AMD는 산도와 중금속농도가 높기 때문에 수생생태계에 악영향을 끼치고, 심할 경우에는 황화물이 퇴적되어 색깔을 띠는 수도 있다.

Table 1에 금속용출의 기여도가 높은 주요 금속의 황화광물을 나타내었다. AMD에 침출되는 황화광물의 종류는 다양하며, 결합되어 있는 금속과 황의 산화수에 따라 기여도가 다르다. AMD의 금속용출에 대한 기여도가 가장 높은 황화광물은 FeS₂이다.

FeS₂는 백철석(marcasite), 황철석(pyrite) 등의 형태로 탄층 및 상하부 층에 존재한다. 백철석은 황철석보다 불안정하여 쉽게 분해되나, 자연계에는 황철석이 훨씬 더 많이 존재하므로 금속용출의 기여도는 황철석이 높다.³⁰⁾

황철석은 괴상 황철석, 식물이 치환한 황철석, 자형(euhedral)황철석, 이차 절리부에 충전된 미립질의 포도상(framboidal)황철석 등으로 구분된다. 이 중 미립질 포도상 황철석은 0.25 μ m 크기의 입자들이 구형체를 형성하여 석탄층 내에 골고루 분포하며, 다른 황화광물에 비해 산화환경에서의 산화속도가 매우 빠르다.

Table 1. Some important metal sulfides which occur in mining regions

(EPA,1994)

Mineral	Composition
Pyrite	FeS_2
Marcasite	FeS
Chalcopyrite	CuFeS_2
Chalcocite	Cu_2S
Sphalerite	ZnS
Galena	PbS
Millerite	NiS
Pyrrhotite	Fe_{1-x}S (where $0 < x < 0.2$)
Arsenopyrite	FeAsS
Cinnabar	HgS



Fig. 1. Photo of pyrite, goethite and olivine.

Fig. 2에 AMD의 생성과정을 나타내었다.

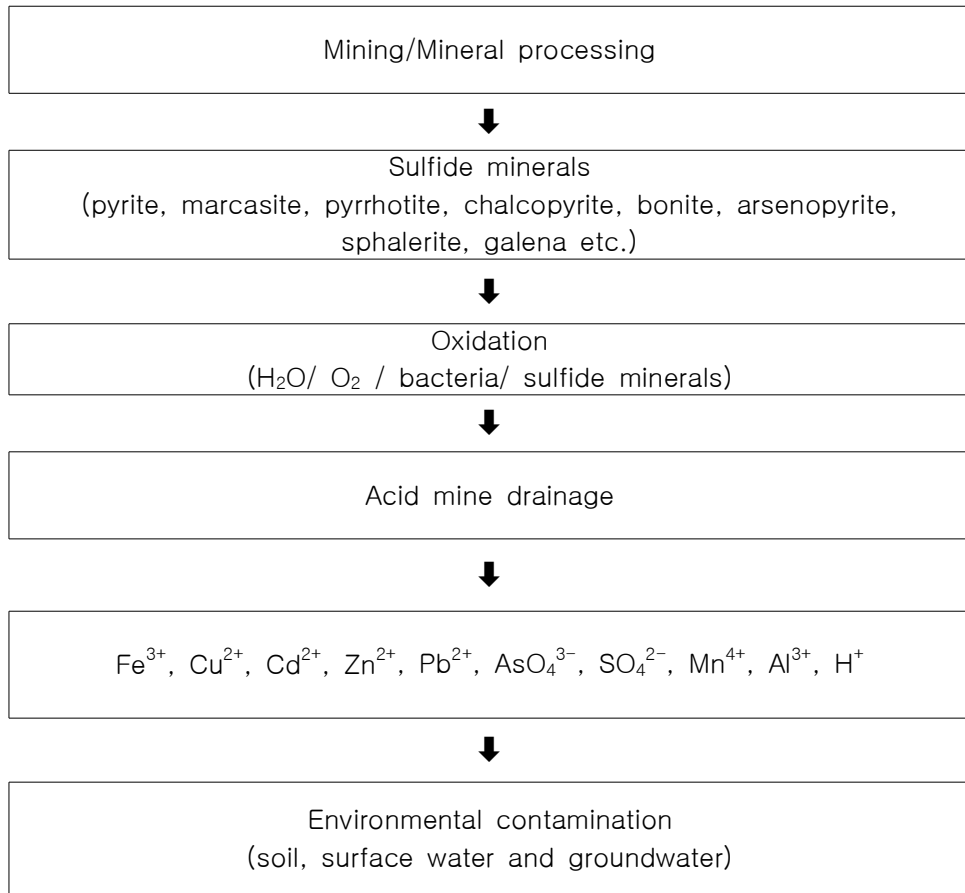
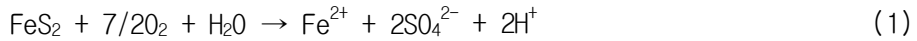
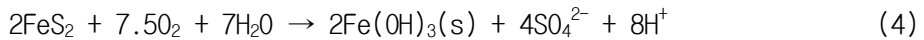


Fig. 2. Emission process of pollutants from the mining activity.

폐광 주변에 방치된 황철석은 공기 중의 산소, 물과 3단계의 산화·환원반응을 거쳐 H^+ , SO_4^{2-} , $Fe(OH)_3$ 등을 생성한다.³⁰⁾



총괄반응식은 다음과 같다.



식(1)은 초기에 황철석이 물 또는 수분과 산소가 접촉하여 진행되는 산화반응이다. 식(2)는 생성된 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 반응이고, 식(3)은 Fe^{3+} 이 물과 반응하여 철수산화물이 형성되는 반응이다.

이와 같이 폐광 주변에 방치되어 있거나 매몰되지 않은 갱도의 황철석은 물, 산소와 접촉하여 H^+ 을 생성하므로 pH가 저하한다. 한편 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 반응은 Fe^{3+} 이 존재할 경우 촉매로 작용하여 반응속도가 매우 빠르다.

Fe^{3+} 가 촉매로 작용하는 황철석의 산화반응은 산소의 분압에 별로 영향을 받지 않으며 산소에 의한 산화반응보다 훨씬 빠르다. 따라서 황철석의 산화반응은 초기에는 산소가 산화제로서 작용하지만, Fe^{3+} 가 생성된 이후에는 Fe^{3+} 에 의해서 반응이 촉진됨을 알 수 있다. pH가 5이하인 환경에서 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화하는 반응속도는 다른 반응보다 매우 늦기 때문에 이 단계가 황철석 산화반응의 율속단계(rate-determining step)가 된다.³¹⁾

그러나 자연환경에서 진행되는 황철석의 산화반응은 황이나 철을 에너지원으로 이용하는 *Thiobacillus Ferrooxidans*, *Thiobacillus Thiooxidans* 및 *Sulfurlobus Acidocaldarius* 등 유황 및 철박테리아에 의해서 촉진된다.³⁰⁾

AMD의 가장 큰 문제점은 pH가 낮아 폐석 및 광미로부터 중금속 용출을 증가시켜 고농도의 중금속을 함유하게 된다는 점이다. 이에 따라 고농도의 중금속을 함유한 AMD가 지표면을 흐르면서 토양을 오염시킨다. 또한 AMD가 하천에 유입되어 농업용수 및 음용수 등으로 이용되면 농작물의 수확량 감소, 농지황폐화는 물론이고, 인체의 영향 및 수중 생태계 파괴와 같은 광범위한 환경오염문제를 유발시킨다.

이처럼 폐광된 광산에는 채광되지 않은 중금속과 광산의 지반 속에 포함된 황화광물이 포함되어 있는데 황화물이 공기 중에 노출되면 이를 에너지원으로 하여 생장하는 자력영양세균인 *Thiobacillus*속 등의 세균에 의해 황화염이 황산으로 산화되면서 중금속이 쉽게 용출된다.^{32,33)}

그러므로 AMD는 수소이온농도가 높고 많은 양의 중금속을 함유하고 있다. 그러나 대부분의 폐광산에서 발생하는 AMD는 적절한 처리를 거치지 않고 그대로 주변 하천으로 유입되고 있어 주변 하천 및 중금속으로 인한 토양오염의 확산을 가중시키고 있는 실정이다.^{34,35)}

2. AMD 수질기준

휴·폐광산에서 배출되는 AMD에 대한 현재 적합한 국내 기준이 확립되어 있지 않다. 따라서 가시적 오염정도를 평가하기 위해서 수질 환경보전법상의 오염물질 배출허용기준 26개 항목 중 유기물질 등 적용대상 항목이 아닌, AMD에 적용 가능한 pH, Fe^T, Mn⁴⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, As⁶⁺, Hg²⁺, Cr³⁺ 및 F⁻의 11개 항목에 대해 ‘청정’ 지역, ‘가/나’ 지역 수질(‘가’ , ‘나’ 지역 수질기준 동일) 등급을 적용하여 초과 여부를 판정하기도 한다.

Table 2에 AMD의 수질기준을 나타내었다. 이는 석탄산업합리화사업단과 한국지질자원연구원에서 잠재적으로 정한 기준을 준용한 것이다. 실질적으로 국내에서 적용하는 AMD 수질 기준은 오염물질 배출허용기준에 제시된 수질등급 중 대체적으로 ‘나’ 지역 등급의 수질 기준을 적용하고 있으며¹³⁾, 지역적인 특성에 따라 청정지역 등급에 있는 항목의 수질 기준을 적용하기도 한다. 또한 AMD 수질에 있어서 중요한 요소인 Al³⁺의 경우, 국내에서는 적절한 기준치가 정해져 있지 않으나, 석탄산업합리화사업단에서 사용하고 있는 기준치인 5mg/ℓ를 대신하여 사용하기도 한다.

Table 2. The quality of abandoned mine (mg/ℓ)

Level	pH	Fe ^T	Mn ⁴⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	As ⁶⁺	Hg ²⁺	Cr ³⁺	F ⁻
‘Chung jeung’	5.8~8.6	2	2	0.2	0.5	1	0.02	0.1	0	0.1	3
‘Ka’	5.8~8.6	10	10	1	3	5	0.1	0.5	0.1	0.5	15
‘Na’	5.8~8.6	10	10	1	3	5	0.1	0.5	0.1	0.5	15

국내 폐탄광의 갱내수 및 폐석 침출수의 수질은 탄광의 지질학적 특성 차이, 폐광 년수, 주변 환경 등에 의해 서로 다른 특성을 보인다. 이들 산성 갱내수 및 침출수에는 Table 4와 같이 보통 Fe^T, Al³⁺, Mn⁴⁺, Ca, Mg²⁺ 및 SO₄²⁻ 등이 일반 지표수나 지하수에 비해 고농도로 함유되어 있다. 이들 갱내수가 하천에 유입되면 탁도가 높고 적갈색 혹은 흰색의 침전물이 하천에 생성되어 자연경관을 해친다.

Table 3은 폐석탄광의 광산배수의 수질기준을 나타낸 것으로 pH 3.6 ~ 6.0, Fe^T 16 ~ 1,340mg/ℓ Table 4와 같이 금속광산의 갱내수 및 침출수는 소량으로 발생되지만, 석탄광배수에 함유된 유해물질 이외에 As, Cd, Pb, Zn 및 Cu 등과 같은 유해 중금속이 기준치 이상이 함유되어 있어 석탄광 갱내수와 비교할 때 차이가 있다. 따라서 금속광산배수에 함유된 각종 중금속의 불용화 특성을 파악할 필요가 있으며, 각 중금속의 특성에 맞는 수처리를 해야만 할 것으로 판단된다.

Table 3. The quality of water generated from domestic abandoned coal mine

(Unit : mg/ℓ)

Parameter	pH	Fe ^T	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻
Min~Max	3.6~6.0	16~1,340	1~48	30~2,078
Mean	5.6	41.8	0.5	396

Table 4. The comparison of the drainage generated from coal mines and metal mines

(Unit : mg/ℓ)

Mine	Differences	Common features
Coal mine	· Plentiful drainage	<ul style="list-style-type: none"> · SO₄²⁻, Fe^T, Mn⁴⁺, Al³⁺, TDS · High hardness due to high alkaline component · pH from acid to neutrality
Metal mine	<ul style="list-style-type: none"> · Small amount of drainage · Various kinds of heavy metals (As, Cd, Cu, Zn, Pb) 	

3. AMD의 수질조사 항목 및 특성

AMD에 대한 수질조사는 유출량 과 함께 pH, DO, 전기전도도, 수온, 알칼리도 (alkalinity), 산도(acidity) 및 용존 이온 농도를 측정하는 것으로부터 시작한다. pH, DO, 알칼리도와 산도는 AMD 처리공정을 설계하는데 매우 중요한 항목이므로 반드시 측정되어야 할 항목이다. 이온성분 분석에서는 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 등 주요 양이온과 HCO_3^- , Cl^- 등 주요 음이온 및 금속성분을 분석한다. 금속 성분은 모든 금속성분이 조사되어야 할 필요는 없고 광산특성에 따라 적절한 성분을 조사하면 된다. Table 5는 AMD 조사에 있어서 정화처리공정 설계를 위한 최소한의 조사항목과 일반적인 조사항목 등을 정리한 것이다.³⁶⁾ 일반적으로 AMD는 Ca/Mg-SO₄가 풍부한 수질 특성을 가지므로 세 항목은 모든 AMD에서 필히 측정되어야 할 항목이다. 금속광산에서는 광산 특성에 따라 Cu, Cd, Ni, Pb 및 Cr 등 여러 가지 다양한 금속성분이 나타날 수 있으므로 특성에 맞게 적절한 성분을 선택한다. 반면, 폐탄광 배수에서는 용존 금속성분은 Fe^{T} (Fe^{2+} , Fe^{3+}), Al^{3+} , Mn^{4+} 이 대부분이고 음이온도 황산염 정도로 제한적이며 이외의 성분은 극히 미량으로 존재하거나 잘 나타나지 않는 것으로 알려져 있다.³⁷⁾

Table 5. Mine water quality analyte matrix in terms of treatability

Parameters	Required ¹⁾	Desirable ²⁾	Impact on aquatic life ³⁾
Flow rate	○	○	○
Field pH	○	○	○
Lab pH	○	○	○
Tot총전 총전kalinity (as CaCO ₃)	○	○	○
Net Acidity(as CaCO ₃)	○	○	○
Net alkalinity(as CaCO ₃)	○	○	○
Specific Conductance	○	○	○
Ferrous Iron	○	○	
Total Iron	○	○	○
Aluminum	○	○	○
Manganese	○	○	○
Sulfate	○	○	○
Calcium		○	○
Magnesium		○	○
Sodium		○	
Potassium		○	
Chloride		○	
Bromide		○	
Zinc		○	○
Silver			○
Arsenic			○
Beryllium			○
Cadmium			○
Chromium			○
Copper			○
Nickel			○
Lead			○
Mercury			○
Selenium			○

1) Major ions and parameters required to characterize AMD in terms of treatability

2) Common ions in AMD required for ion balance checking and geochemical analysis/modeling including ions from common salts used as hydrologic tracers

3) Typical AMD constituents with the aquatic life guidelines

a. pH

pH는 황화물의 용해 정도와 밀접한 관계가 있다. pH가 낮다면 황화물의 산화가 활발히 진행 중인 것으로 생각할 수 있다. 하지만 pH가 높다면 AMD로서의 쇠퇴기에 들었거나 아니면 주변 지질이 석회암 지대라서 자연적으로 중화되는 경우다. 석회암지대의 경우는 Stiff 다이어그램에서 Ca와 Mg의 함량이 높은 것으로 나타난다. pH는 수소이온 농도의 대수 값으로서 황화물의 산화반응이 진행되고 소멸됨에 따라 감소하거나 증가할 것이기 때문에 간접적으로 황화광물의 산화 진행정도를 가능하는 지표로 삼을 수도 있다.

b. 수온 (Water temperature)

AMD는 일반적으로 지하수 특성을 갖기 때문에 외부의 영향을 받기 어렵다. 때문에 연중 12~15℃를 유지하는 경우가 많다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 측정지점 가까운 곳에서 지표수가 침투하는 경우는 외부 영향으로 온도변화가 일정하지 않을 수 있다. AMD 근원이 심부 순환하는 지하수일수록 이러한 영향은 작다. 따라서 AMD 수온 변화를 추적함으로써 어느 정도까지는 침투 경로를 추정할 수 있다.

특히 수갱과 같이 물기동을 유지하는 현장에서 깊이에 따른 수온변화를 측정할 수 있다면, 수온차이가 생기는 부분은 외부로부터의 지하수 침투를 반영하는 것으로 짐작할 수도 있다.

c. DO (Dissolved oxygen)

DO는 물속에 있는 산소의 양이다. 황화물의 산화는 산소를 필요로 하는 반응이기 때문에 AMD는 DO가 낮을 것으로 생각하는 경향이 있다. 하지만 산소는 황화물의 산화반응 초기에 필요로 하는 요소이지 이미 진행되어 산성화되었고 Fe^{3+} 의 이온 농도가 높아 있을 때는 산소보다는 Fe^{3+} 에 의한 산화 속도가 전체 반응을 지배하게 되며 이 시기에서는 DO는 공기에서 용해된 농도로만 생각할 수 있다. 그리고 생성지점이 측정지점보다 멀리 있는 경우는 흘러나오는 동안의 공기 접촉으로 DO 값이 증가할 수 있다. 이때는 생성지점과 측정지점 사이의 거리가 멀어 Fe 등과 같은 용존 금속성분들은 주변 영향을 많이 받았을 것이 예상된다. 반대로 DO가 낮은 경우라면 생성지점과 근접하거나 수갱과 같이 산소의 접근이 어려운 곳에서의 생성을 생각해 볼 수도 있다. 그리고 DO는 측정하기 어려운 항목 중에 하나이

므로 정확한 조사를 위해서는 조사자의 숙련을 필요로 한다. 흔히 발견되는 오차 중에 하나는 측정된 수온과 의 상관성이다. 측정 당시의 수온에서의 포화농도보다 높은 값이 종종 발견된다.

d. 전기전도도 (Conducting)

전기전도도는 용존성분의 농도와 관계가 있기 때문에 오염원을 파악하는 중요 지표가 된다. 강산성(pH 1~4)에서는 수 백~수 천 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (때로는 $10,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 를 넘기도 함)이다. 또한 약산성이나 중성수(pH 5~7)에서는 수 십 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 가 일반적이 데 일반적인 염류가 많이 녹아 있는 물과 구별해야 한다.³⁸⁾ 석탄광산 배수에서 전기전도도가 $500\sim 800 \mu\text{S}/\text{cm}$ 인 경우 주변 환경에 영향을 줄 수 있고 $10,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 를 넘는 경우 식물이 거의 생존하지 못한다. 대략적으로 AMD에서 전기전도도 ($\text{micromho}/\text{cm}$)는 양이온이나 음이온의 합(meq/ℓ)에 100을 곱하여 근사적으로 구하기도 한다.

e. 황산염 (SO_4^{2-})

황산염은 pH와 전기전도도 등과 관계가 있다. 흔히, 강산성(pH 1~4)에서는 수 십~수 백 mg/ℓ 로 크며 중성수(pH 5 ~ 7)에서는 수 십 mg/ℓ 로 작다. 광산에도 불구하고 SO_4^{2-} 가 수 십 mg/ℓ 정도 밖에 포함되어 있지 않은 경우는 잔존 광화대에서의 산화가 끝나가고 있다고 생각할 수 있다.³⁸⁾ AMD에서 전기전도도와 황산염은 어느 한쪽이 클 경우 다른 한쪽도 비례하여 커지는 상관 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

f. 용존 금속 (Dissolved metal ion)

용존금속 농도는 채수 즉시 $0.45 \mu\text{m}$ 혹은 $0.20 \mu\text{m}$ 멤브레인 여과기로 여과하여 부유물질을 제거하고 pH < 1.0로 산처리 하여 실험실에서 측정한다. 주성분인 Fe는 이온의 산화수에 따라 산도에 미치는 영향이 다르기 때문에 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 를 구별하여 측정한다. Fe^{2+} 는 Fe^{3+} 보다 산도에 미치는 영향은 작지만 이들의 농도비에 따라 정화처리공정이 달라지므로 구별해서 측정한다. 특히 Fe^{2+} 는 쉽게 산화되기 때문에 현장에서 측정할 것을 권장한다. 하지만 실험실 분석을 하는 경우 간혹 NO_3^- 이온의 산화력 때문에 HNO_3 보다는 HCl 을 사용할 것을 권장한다.³⁹⁾

시도 산도에 미치는 영향이 큰 성분이다. 따라서 정화처리를 목적으로 하는 조

사에서는 반드시 측정되어야 할 항목이다. 특히 산성에서는 농도가 높을 수 있어 반드시 측정되어야 하지만 pH > 4.5에서는 급격히 감소하여 무시할 정도이므로 분석치의 정확성을 가름하는 지표로 삼기도 한다.

g. 산도(Acidity)와 알칼리도(Alkalinity)

알칼리도는 현장 측정항목이며 산도는 채수 즉시 밀폐해서 4°C 정도의 냉장 보관하고 24시간 이내에 분석해야 하는 항목이다. 자연정화처리에서는 두 항목의 차에 따라 공정선택이 달라지므로 반드시 측정되어야 하는 항목이다. 산도에 영향을 주는 것으로는 pH도 있지만 일부 용존금속에 의한 영향도 크다. 하지만 이미 침전된 금속성분에 의한 영향은 없기 때문에 침전물을 포함하여 분석하는 것은 무의미하다. 그리고 pH < 4.5에서의 산도는 아래 계산식에 의한 값과 측정값 사이에 거의 차이가 없는 것이 확인된 이후에는 주로 계산 값을 사용한다.³⁷⁾

$$\text{산도(Acidity)} = 50,045 \times 10^{-\text{pH}} + 1.79C_{\text{Fe}^{2+}} + 2.69C_{\text{Fe}^{3+}} + 5.56C_{\text{Al}^{3+}} + 1.82C_{\text{Mn}^{2+}}$$

여기서 C_M 은 M(metal) 성분의 농도(mg/l)를 나타내며 각 성분 앞의 인자는 수산화물로의 침전 반응식에서 산출된 것이다.

위 식에 따르면 산도는 Al^{3+} 의 영향이 가장 크며 다음이 Fe^{3+} 순이고, pH 3.5 이상에서는 H^+ 에 의한 영향은 미미하다는 것을 짐작할 수 있다. 정화처리공정에서 알칼리도는 산도보다 더 중요한 항목이라 할 수 있다. 알칼리도가 높다면 대부분의 용존 금속이온을 충분히 침전 제거할 수 있는 능력이 크다고 할 수 있으며, 정화과정 초기 출발물질로서 탄산이온은 금속탄산염을 형성하는데 중요한 역할을 한다. 따라서 알칼리도에 따라 정화공정 방향을 결정하여야 하며 AMD 처리를 위해서는 제일 먼저 측정되어야 할 항목이다.

Skousen등⁴⁰⁾에 따르면 AMD는 수질특성에 따라 몇 가지 다른 형태로 구분된다. Type I은 pH < 4.5로서 알칼리도가 거의 없고 Fe^{T} , Al^{3+} , Mn^{4+} 및 DO, 산도가 높은 배수로써 일반적으로 이러한 타입을 AMD라고 하는데 pH < 6.0이면서 산도가 알칼리도보다 높은 AMD를 AMD라고 하기도 한다.

Type II는 Fe^{2+} , Mn^{4+} 농도가 높고 TDS가 높으며, O_2 가 없거나 낮다. pH는 6.0이

상인 경우다. 이 타입은 산화과정을 거치면 pH가 급격하게 떨어져 Type I 로 된다.

Type III은 TDS는 보통이거나 높으며, Fe^{2+} , Mn^{4+} 의 농도는 보통이거나 낮다. pH는 6.0 이상이고 O_2 는 거의 없는 경우다. 알칼리도가 산도보다 높아 전반적으로 알칼리인(net alkine) 상태로서 역시 산화공정을 거치면 금속성분이 침전되면서 생성되는 산이 알칼리를 중화한다. 타입 IV는 pH > 6.0이고 부유물질은 많지만 가라앉지는 않는다. 침전조에서 부유물질을 제거하면 Type V의 AMD로 변화한다.

Type V는 pH > 6.0이고 TDS가 높은 경우다. 침전조에서 금속수산화물을 제거하면 고농도로 남아 있는 주요 양이온은 Ca와 Mg^{2+} 이나 HCO_3^- 나 SO_4^{2-} 와 같은 용해성 oxy-anions도 남아 있다.

Type VI은 sulfide가 낮고 탄산양이 보통인 광산에서 발생하는 AMD로 pH는 중성에 가깝고 전기전도도가 100 $\mu S/mm$ 이하로 낮다. 산도와 알칼리도는 서로 균형을 맞추고 있다. 이러한 AMD는 불활성 혹은 중성광산배수로 분류한다.

이와 같은 분류기준은 pH와 용존성분 농도를 근거로 한다. 특히 타입 II~V 분류에서 용존성분 농도를 세분화한 것은 정화처리 측면에서 분류한 것이다.

B. AMD 정화방법

AMD의 처리방법은 생성을 억제하는 방법과 생성된 것을 처리하는 방법으로 구분하고, 동력·인력·약품이 소요되는 물리화학적 처리와 동력·인력·약품이 소요되지 않는 생물학적처리, 희석처리 등 자연적 처리로 구분하며, 적극적 처리와 소극적 처리방법으로 구분하기도 한다.

AMD 생성억제 방법은 AMD생성에 관여하는 산소, 물 및 금속산화세균이 황화합물과 반응하지 못하도록 차단하는 수단이 사용된다. 광산갱도 및 입구를 콘크리트로 폐쇄시키는 방법이 미국, 캐나다 등에서 주로 사용되는데 황화광물이 산화되어 AMD를 형성하는 초기단계에는 효과적이거나 이미 생성된 AMD의 처리에는 거의 효과가 없는 것으로 알려져 있다.⁴¹⁾

Table 6에 적극적 처리법과 소극적 처리법을 비교하여 나타내고, Fig. 3에 AMD의 부하에 따른 선정방법을 나타내었다.

적극적 처리법은 중화제를 이용한 pH 조절 또는 침전, 전기 화학적 농축, 생물학적 정화와 산화, 환원 조절(황산염 환원), 이온교환과 흡착, 응집 또는 여과, 고형화 등의 물리적, 화학적, 생물학적인 방법을 이용하여 AMD를 처리하는 방법이고,⁴³⁾ 소극적 처리법에는 소택지, 무산소 석회석투과법, 수직유로형시스템, 개방형 석회석 유로법, 유로전환법, 모래형 석회석 투입법 등이 있다.

Table 6. Comparison of passive and active treatment

Passive treatment	Active treatment	
Filling of abandoned drift by limestone (Decrease of neutralization)	Ion exchange	Low concentration
SAPS(Successive Alkalinity Producing System) (Alteration of reaction materials, production of waste)		
Aerobic wetland	Biology	Season
Anaerobic wetland	Absorption	Low concentration Large amount of absorbent and disposal
ALB(Anoxic Limestone Drains)	Electrochemistry	Low concentration
PRB(Permeable reaction barriers)	Coagulation, flocculation, flotation	High concentration

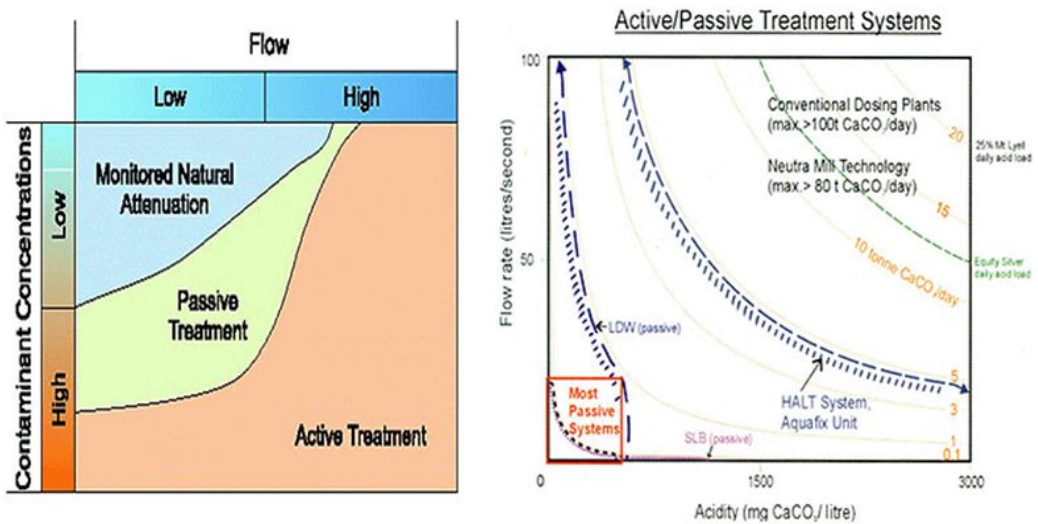


Fig. 3. Selection of treatment technologies by pollutant loading.

1. 적극적 처리법

적극적 처리법으로는 물리화학적처리, 역삼투압법(reverse osmosis), 이온교환법(ion exchange), 전기투석법(electro dialysis)등이 주로 이용된다

(1) 폭기법

폭기 중심의 물리화학적처리법은 균등화(equalization), 중화(neutralization), 폭기(aeration), 침전(sedimentation), 슬러지 처리(sludge disposal) 등 5단계로 구성된다.⁴⁴⁾ 균등화는 AMD를 집수지에 모아 수질을 균질화한 후 후속시설에 일정 수량을 공급하는 과정이고, 중화는 생석회, 소석회, 석회석, 탄산나트륨 등의 중화제를 이용하여 AMD의 산도를 낮추고 용존성 물질을 제거하는 공정이며, 이후 폭기 및 침전과정을 거쳐 침전지에 퇴적되는 슬러지를 처분한다. 중화제는 비용, 투여방식, 처리효율, 취급의 용이성 및 슬러지의 부피 등을 고려하여 선정한다. Table 7에 AMD 처리에 사용되는 중화제의 종류, 화학식 및 주입량, 비율 및 효율 등을 나타내었다.

폭기(aeration)는 AMD에 회전날개와 같은 폭기장치로서 공기를 주입하는 공정이며, 이때 AMD의 Fe^{2+} 등 금속이온이 산소와 결합하는 산화반응이 일어나는데 수산화물이나 산화물이 생성되어 침전되고 pH는 저하한다. 특별한 경우 공기대신 오존이나 과산화수소를 투입하는 수도 있다.

pH 5 이하에서는 Fe^{2+} 의 산화속도가 매우 느리므로 폭기에 의한 산화는 보통 중성영역에서 실시한다. 따라서 폭기에 앞서 pH조절을 위한 중화가 선행된다.

슬러지는 심부 폐광에 투입하는 방법으로 간단히 처분할 수도 있으나 용출에 의한 2차 오염을 고려해야 한다. 최근 선진국에서는 발생된 슬러지를 다시 공정에 투입하는 슬러지 반송법이 도입되고,⁴⁵⁻⁴⁷⁾ 슬러지에 포함된 금속을 회수하는 연구도 진행되고 있다.⁴⁸⁻⁴⁹⁾

Table 7. Chemical compounds used in chemical treatment for AMD

Common name	Chemical name	Formula	Conversion factor ¹⁾	Neutralization efficiency ²⁾
Limestone	Calcium carbonate	CaCO ₃	1.00	50%
Hydrated lime	Calcium hydroxide	Ca(OH) ₂	0.74	95%
Pebble quick lime	Calcium oxide	CaO	0.56	90%
Soda ash	Sodium carbonate	Na ₂ CO ₃	1.06	60%
Caustic soda (solid)	Sodium hydroxide	NaOH	0.80	100%
20% Liquid caustic	Sodium hydroxide	NaOH	784	100%
50% Liquid caustic	Sodium hydroxide	NaOH	256	100%
Ammonia	Anhydrous ammonia	NH ₃	0.34	100%

¹⁾ The conversion factor may be multiplied by the estimated tons of acid/yr to get tons of chemical needed for neutralization per year. For liquid caustic, the conversion factor gives gallons needed for neutralization

²⁾ Neutralization efficiency estimates the relative effectiveness of the chemical in neutralizing AMD acidity. For example, if 100 tons of acid/yr was the amount of acid to be neutralized, then it can be estimated that 78 tons of hydrated lime would be needed to neutralize the acidity in the water $(100 \times 0.73) / 0.95$.

(2) 응집법

응집중심의 물리화학적처리법은 약품을 사용하여 처리하는 기술이며, 처리공정은 침수조, 혼합조, 응집조, 침전조 및 여과조 등으로 구성된다. 이 방법은 중금속처리효율이 높다는 장점이 있으나 설치비와 유지관리비가 많이 소요되는 단점이 있어 주로 가행광산에 도입되고 있다.

(3) 중화법

가장 널리 사용되는 방법으로서 산이나 알칼리를 투입하여 중화시킴과 동시에 중금속을 수산화물 형태로 침전시키는 방법이다.⁵¹⁻⁵³⁾

중화제로서는 일반적으로 limestone, lime($\text{Ca}(\text{OH})_2$), NaOH, Na_2CO_3 및 ammonia 등이 사용되는데 약품비 및 운영비가 많이 소요되므로 가행광산에 적용되고 있다.

(a) CaCO_3 를 이용한 중화법

AMD의 주성분이 Fe^{3+} 인 경우에는 CaCO_3 를 중화제로 사용하는 것이 효과적이다.. CaCO_3 는 NaOH 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 비하여 경제적이고, NaOH 나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 생성되는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 침강특성이 나쁜 gel상의 구조인 반면 CaCO_3 와 반응하여 생성된 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 CaCO_3 입자표면에 부착, 응집되어 gel상 구조가 파괴되기 때문이다.

그러나 CaCO_3 는 Fe^{3+} 이외의 중금속의 제거에는 효율이 낮고 특히 Fe^{2+} 와 거의 반응하지 않기 때문에 AMD의 주요성분이 Fe^{2+} 인 경우에는 Fe^{3+} 로 산화시킨 후 처리해야하므로 오히려 처리비용이 많아진다.

(b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용한 2단계 중화법

AMD의 주성분이 Fe^{2+} 인 경우에는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 중화제로 사용하는 2단계 중화법이 효과적이다. 2단계 중화법은 CaCO_3 를 AMD에 소량 투입하여 H^+ 과 Fe^{3+} 을 제거한 후 다시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 Fe^{2+} 를 침전·제거하는 방법이다.

2단계 중화법은 Fe^{2+} 뿐만 아니라 Zn^{2+} 과 같은 다른 금속의 제거에도 효과적이다.

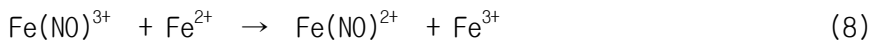
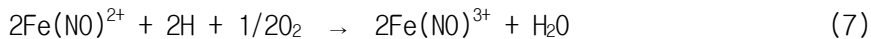
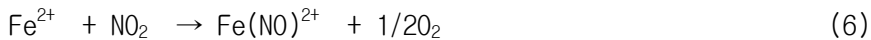
(4) 산화법 (Oxidation)

(a) Fe^{2+} 의 공기산화

Fe^{2+} 의 공기산화는 pH, 용액내의 산소농도, 온도 및 용액내의 다른 이온에 의하여 영향을 받는다. 특히 용액의 온도에 의하여 Fe^{2+} 의 산화율은 급격하게 변하게 된다. 용액의 온도에 따른 1분당 산화율은 22°C에서 85%, 13°C에서 65%, 7°C에서 25%로 급격하게 감소한다. 따라서 온도가 낮은 지역에서 AMD에 함유된 Fe^{2+} 를 공기산화법을 이용하여 Fe^{3+} 로 전환시켜 처리하는 방법은 적합하지 않다.

(b) 산화제에 의한 Fe²⁺의 산화

AMD중의 Fe²⁺를 산화제를 이용하여 산화하는 것은 비경제적인 방법이지만 AMD의 특성에 따라서 NO₂ 를 이용한 촉매산화법이 적용되기도 하며 일본의 경우 이 방법을 상업화하여 AMD 처리에 이용하고 있다. NO₂ 를 이용한 주요한 산화반응은 다음과 같다.



(c) Fe(OH)₂ 의 산화

Fe²⁺를 Ca(OH)₂ 와 같은 중화제를 이용하여 Fe(OH)₂ 로 제거한 후 용액에 공기를 주입하면 공기중의 산소가 산화제로 작용하여 검은색의 magnetite가 생성된다. 생성된 magnetite는 결정성의 강자성체로 수산화물에 비하여 침전성이 매우 우수하다.

일본에서의 연구결과 여러 중금속을 함유하는 폐수에 황산 제1철을 적당량 첨가한 후 중화제를 이용하여 pH를 조절 및 수산화물 침전을 형성시킨 후 공기산화에 의해 여러 금속을 함유하는 결정성 강자성체인 magnetite를 통하여 여러 중금속을 제거할 수 있는 것으로 보고하였다.⁵⁵⁾

현재 이 방법은 일본 도시쓰레기 소각장에서 Cu, Ni, Sn, Cr, Cd, Hg, As, Zn, 및 Co 등 각종 중금속 물질을 제거할 목적으로 실제 적용되고 있다.⁵⁵⁾

(5) 전기투석법 (Electronic Dialysis)

전기투석법은 물은 통과시키지 않고 특정 이온만을 통과시키는 플라스틱 재질의 막에 전하를 가하여 처리하는 기술이다. 그러나 막이 막히는 단점이 있어서 아직까지 AMD에 적용된 사례는 없다.

(6) 이온교환법 (Ion exchange)

이온교환제로서 제올라이트를 사용하여 AMD에 함유된 중금속을 회수하는 방법이며, hydrous aluminosilicate가 사용될 수 있으나, 재생에 사용되는 sodium chloride의 비용이 많이 들어 현장에 적용된 사례는 없다.⁴²⁾

2. 소극적 처리법 (Passive treatment system)

AMD를 처리하기 위해서는 소극적 처리법인 자연정화시설이 선호되는데, 자연정화시설은 적극적 처리법에 비해 건설비는 1/2, 유지비관리비는 약 1/12이 소요되기 때문이다.⁵⁷⁾

자연정화시설은 1970년대 말 자연 소택지(natural wetland)로부터 ALDs(anoxic limestone drains), OLD(oxic limestone drains), Diversion well 등 석회석을 이용한 중화처리법과 호기성 및 혐기성 인공 소택지 및 이들을 개선한 SAPS, RAPS 등이 있다.

이러한 자연정화식 처리법은 광산배수의 특성에 따라 여러 방법을 복합적으로 적용하고 있다.

OLD 처리는 광산배수가 석회석으로 충전된 수로나 연못을 통과하면서 석회석으로부터 용해되어 나오는 알칼리도를 공급받아 처리되는 방법으로, OLC(open limestone channel)라고도 한다.⁵⁸⁾ 이때 철과 알루미늄수산화물이 OLD내에 침전되는데 일정한 시간이 경과 할 때마다 수두를 증가시켜 주기적으로 수산화물을 처리하게 된다. 그러나 형성되는 금속 수산화물이 석회석의 표면에 피복되어 석회석의 용해를 방해하게 되어 OLD의 시공 시 경사를 크게(20% 이상)하여 침전물이 석회석 표면에 피복되는 것을 막아주기도 한다.⁴⁰⁾

ALD는 용존 산소(DO), Fe^{3+} , Al^{3+} 이 소량으로 함유된 경우 인위적으로 형성된 혐기성 환경에 석회석 층을 두고 이곳으로 광산배수를 통과시켜 중화처리 하는 방법이다. 이 방법은 Turner and McCoy(1990)가 처음으로 제안한 것으로 이후 AMD 처리에 많이 적용되어왔다.⁵²⁾

석회석의 용해는 다음 반응식과 같이 양성자를 소모하고 HCO_3^- 를 생성시키게 된다.



Hedin등⁵⁹⁾은 자연 정화시설에서 ALD의 효과적인 운용을 위해서는 Fe^{3+} , Al^{3+} , DO가 모두 $1mg/l$ 이하여야 한다고 제안했다. 따라서 광산배수 자체에 DO, Fe^{3+} , Al^{3+} 의 농도가 $1mg/l$ 보다 높을 경우에는 수산화물의 피복현상이 일어나므로 석회석의 용해가 점차적으로 줄어들게 되고, 금속 수산화물의 침전물이 석회석 공극을 채우

게 되므로 투수율 감소로 인한 배수불량 및 막힘(plugging)현상이 일어날 수 있다.

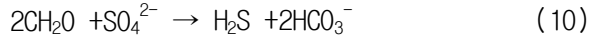
Diversion well은 Norway와 Sweden에서 산성비에 의한 하천의 산성화를 막기 위해 고안한 방법이다.⁶⁰⁾ 석회석을 가득 채운 웅덩이에 AMD를 2~2.5m 높이에서 떨어뜨려 석회층을 교란하여 금속 수산화물에 의한 석회석 표면의 피막형성을 억제시키는 방법이다. 중금속의 농도가 높더라도 적용이 가능하나 석회석의 마모가 심하게 일어나므로 1-2주 단위로 석회석을 교체해야 하는 단점이 있다.⁴⁰⁾

1970년대 후반 Wright 주립대학의 연구진들은 오하이오주에서 자연적으로 형성된 습지를 통과하는 AMD의 수질이 개선되는 것을 발견하였고, 1980년대 초반 West Virginia 대학의 연구진도 웨스트 버지니아주의 Tub Run Bog에서 유사한 결과를 얻었다.⁶¹⁾ 이러한 자연 소택지에 의한 AMD의 수질개선이 자연정화법의 시작이 되어 미국의 경우 1991년 현재 400여 개의 인공 소택지가 건설되어 가동 중에 있다.⁶²⁾

인공 소택지는 인공으로 소택지를 조성하여 토양이나 나무에 의한 흡착, 식물에 의한 중금속 흡수, 여과(filtration), 박테리아에 의한 황산염 환원과 금속 황화물 형성 등의 반응 기작에 의하여 AMD를 정화하는데, 호기성 및 혐기성 소택지로 구분된다. 소택지로 유입되는 AMD의 산도가 너무 높거나 Fe^{3+} , Al^{3+} 및 DO의 함량이 높은 경우 하부 유기물에 1cm 이하의 석회석을 적당량 섞어 사용하는 복합 소택지(compost wetland)를 적용하기도 한다.⁶³⁾

호기성 소택지는 일반 토양으로 바닥을 덮고 그 위에 갈대를 심는 방식을 이용하여 수심은 30cm 미만으로 한다. 호기성 소택지는 산화력을 증대시킬 목적으로 사용되므로 AMD의 산도를 낮춰주는 것이 아니라 Fe, Al 및 Mn 등의 금속을 산화물 또는 수산화물로 침전시켜 제거하게 된다. 호기성 소택지에 의한 처리는 산도가 증가하게 되므로 pH가 더 낮아진다. 따라서 호기성 소택지는 염기성(net alkalinity)이거나 중성이지만 금속 산도가 있는 AMD에 적용한다.⁴⁰⁾

혐기성 소택지는 SRB에 의한 황산염 환원작용을 통해 산도와 중금속을 정화할 목적으로 이용된다. AMD를 유기물층 내부로 통과시키면 SRB는 유기물(CH_2O)을 먹이로 취하여 대사반응을 하는데(식(6)), 이 때 유기물(CH_2O)은 전자공여체가 되고, SO_4^{2-} 는 전자 수용체가 되며, 이 과정에서 H_2S 와 알칼리도가 발생한다.⁶⁴⁾



한편, SRB의 황산염 환원반응은 금속 황화물의 형성과 침전에 의해 용존 금속이온을 줄일 수 있다(식(7)).



식(11)과 같은 반응에는 pH, 특정 금속 황화물의 용해도적(solubility product), 반응물질의 함량 등이 영향을 미치게 된다. 이 중금속 황화물의 용해도적이 낮으면 금속의 침전작용이 더 잘 일어나게 된다. 이러한 금속 황화물의 생성 순서는 H₂S를 AMD 내에 주입시킨 뒤, AMD로부터 금속이온이 제거되는 순서를 실험한 연구에서도 확인된 바 있다.⁶⁵⁾

유기물 층 내에서의 금속 황화물의 침전으로 인해 양성자 산도의 유발 없이 광물산도가 제거되므로 수질이 향상된다. 황환원 반응의 부산물인 H₂S의 용해로 인해 발생하는 양성자(H₂S → 2H⁺ + S²⁻)는 황환원 반응의 또 다른 부산물인 HCO₃⁻에 의해 중화될 수 있다. 만약, 유기물 층 내에서 황환원 반응에 의해 발생된 H₂S가 전부 FeS로 침전된다면, 이 시스템 내에서의 pH 및 총 알칼리도의 변화는 없을 것이며, 다만 총 산도만이 감소할 것이다.⁶⁵⁾

자연정화시설을 적용하여 AMD를 처리하는 데에는 해당 AMD의 수질에 따라 적절한 설계를 하게 된다.

AMD의 수질을 조사하여 수질이 산성(net acidic)인 경우에는 ALD 또는 SAPS를 적용하고, 염기성(net alkaline)인 경우에는 소택지를 적용할 수 있다.

산성인 광산배수는 DO와 Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺이온의 농도를 측정하여 이들의 농도가 낮은 경우는 ALD를 이용하여 산도를 낮추고, 농도가 높은 경우는 SAPS를 이용하여 금속이온을 제거하면서 산도를 낮춘다.

또 염기성인 광산배수는 Fe³⁺이온의 함량에 따라 산화조의 규모를 결정한다.

강한 산성으로서 DO와 Fe³⁺의 농도가 낮고, Fe²⁺의 함량이 많은 경우는 ALD로 효과를 볼 수 있으며 후속 산화조에서 많은 양의 금속을 제거할 수 있다. 그러나 염기성이면서도 Fe³⁺의 농도가 높은 경우는 산화조에서 1차적으로 철을 제거한 후 높아진 산도를 소택지를 이용하여 낮춘다.

산성인 광산배수에 대해 ALD나 SAPS를 이용한 경우는 방류수가 염기성의 특성을 보이게 되므로 2차적으로 소택지를 추가한다. 소택지는 호기성과 복합 소택지 중에서 선택하여 적용하는데 복합 소택지는 약간 산성인 경우에도 적용할 수 있다.

미생물을 이용한 AMD 처리방법중 가장 많이 이용되는 방법은 황산염환원세균 (sulfate reducing bacteria, SRB)을 이용한 방법이다.⁶⁶⁾

황산염 환원세균은 수중의 SO_4^{2-} 이온을 환원함으로써 황화수소(H_2S)를 발생시키는 bacteria이다. 반응에서 생성된 H_2S 는 수중에 철이 존재하면 흑색의 황화철을 생성하여 침전되고, Cu^{2+} , Zn 등 다른 금속 이온과도 반응하여 황화물을 만들기 때문에 A동시에 제거할 수 있다.⁶⁷⁻⁷¹⁾

Fig. 4에 소극적 처리 단위공정의 선정 절차를 나타내었다. 수질특성과 유량을 고려하여 적절한 자연정화처리 공정을 선택하여야 한다.

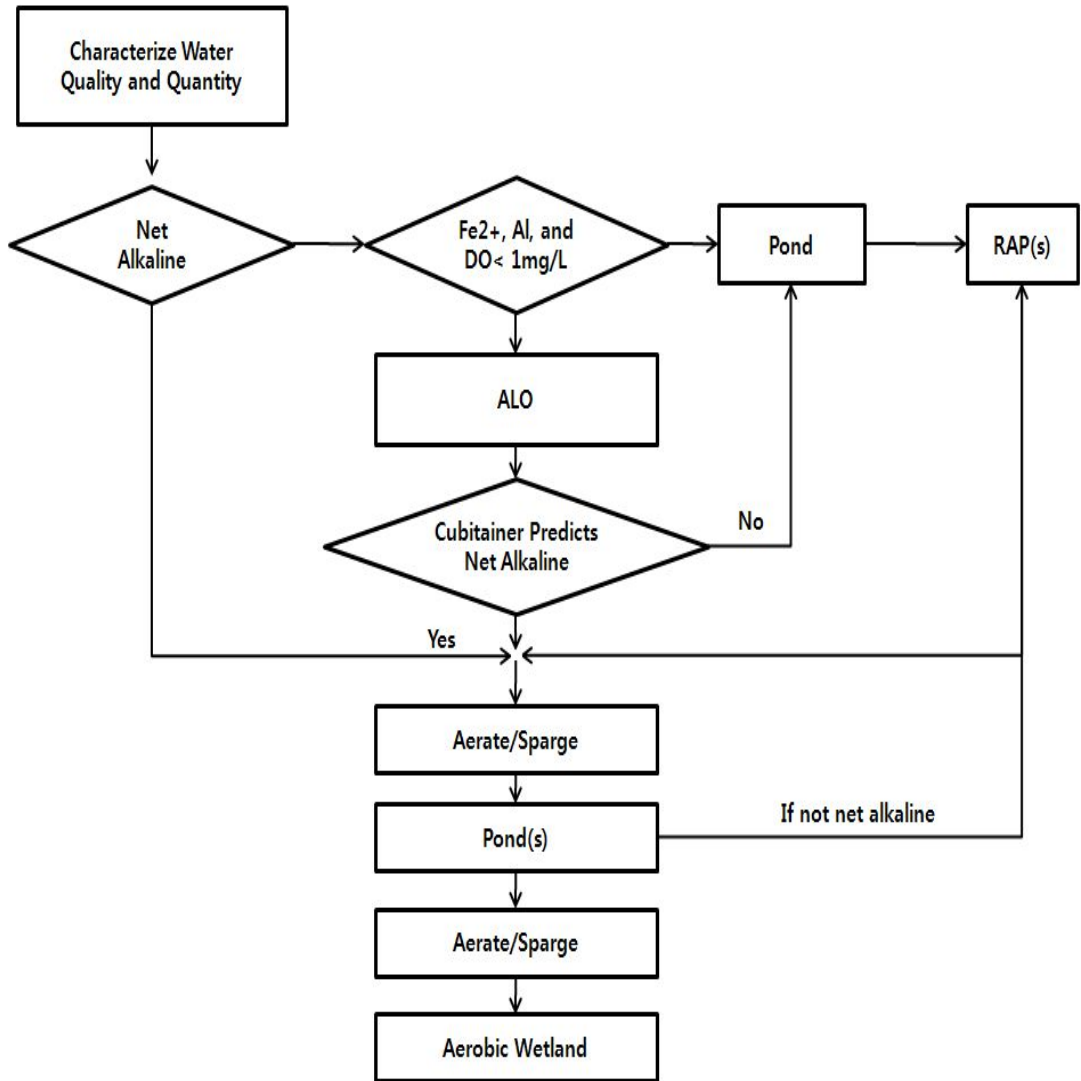


Fig. 4. Selection procedure of passive treatment unit operations.

(1) 소택지

소택지 방법은 황산염 환원세균과 같은 미생물들이 성장할 수 있는 조건을 인위적으로 만들어 위와 같은 생화학적 반응을 이용 AMD를 처리하는 방법이다.⁷²⁾

소택지를 이용한 AMD 처리방법은 무동력/무인력 방식이라는 점에서 휴·폐광된 광산에서 발생하는 AMD의 처리에 유리한 장점을 갖는다. 즉, 소택지는 유지관리비가 거의 들지 않으며 그 처리효과가 장기간 지속된다는 이유로 인하여 선진국(미국, 영국 등)에서는 많이 사용하고 있다.

소택지에서 AMD에 함유된 유해한 중금속들이 제거되는 과정은 여과기능, 소택지내 식물의 뿌리 및 잎으로의 흡수, 흡착 및 교환작용 그리고 위에서 설명한 소택지내 황산염 환원세균(SRB)의 생화학적반응작용에 의한 황화합물의 침전 등에 의하여 중금속이 제거된다. 인위적으로 조성하는 소택지의 조건에 따라 호기성 소택지(aerobic wetlands)와 혐기성 소택지(anaerobic wetlands)로 나뉜다.

(a) 호기성 소택지

소택지에서 호기성 환경은 소택지 상부를 말한다. 호기성 환경에서는 산화작용, 수화작용 및 침전작용이 발생한다. 이러한 물리적, 화학적 과정을 통해서 AMD에 존재하는 중금속 물질들은 불용성 금속화합물로 침전되게 된다.^{52,73)} 호기성 소택지의 경우 식물들을 식재하기도 한다. 식재된 식물들은 왕성한 성장과 부패과정을 거치면서 기질물질인 유기물질을 계속적으로 공급하는 효과와 더불어 AMD의 유속을 감소시키고 소택지 전체로 퍼지게 하여 처리효율을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 또한 식재된 식물들은 중금속을 흡수함과 동시에 증산작용을 통하여 AMD 처리량을 줄이는 효과도 얻을 수 있다.

(b) 혐기성 소택지

혐기성 소택지⁵²⁾는 산소가 희박한 지표면 하부의 늪지부분을 말하며, 주로 유기물질과 석회석을 충전하여 인공적으로 조성한다. 이곳에서 황산염 환원세균의 생화학적 반응을 통하여 중금속이 금속황화합물 형태로 제거된다.

황산염 환원세균은 황산염, 충분한 유기물질의 유지, pH 4 이상, 산소, Fe^{3+} 및 Mn^{4+} 등 산화제가 없는 환원조건이 적정 조건으로 알려지고 있다. 따라서 황산염

환원세균이 생장하기 적절한 환경을 조성하여 소택지 정화효율을 증진시키기 위한 소택지 설계 및 시공에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

(2) 무산소 석회석 투과법

Limestone층을 AMD가 흐르는 유로에 설치하여 AMD를 중화시켜 처리하는 방법⁵²⁾으로서 가장 간단한 무인/무동력 개념의 처리방법이다. 그러나 이 방법의 경우 시간이 경과함에 따라 limestone이 철산화물에 의해 coating되므로 처리효율이 저하는 되는 단점이 있다.

이러한 단점을 해결하기 위하여 Fe^{3+} 및 용존산소가 낮은 AMD를 산소가 없는 무산소 조건의 limestone층을 통과시키는(anoxic limestone drainage, ALD)방법이 사용되고 있다. 이 방법을 이용하면 철산화물 침전에 의한 limestone층의 coating 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 alkalinity를 높일 수 있으므로 철 제거를 위한 소택지 시스템의 전처리 공정으로 활용되기도 한다.

(3) 수직유로형 시스템

수직 유로형 시스템⁷⁴⁾에서는 AMD가 소택지로내부에서 중력에 의해 아래방향으로 흐르게 된다. 따라서 수평 방류형 혐기성 습지와 비교하면 수직 유로형 시스템은 유기물 및 석회석과 AMD의 접촉효율을 상당히 증가시키는 효과를 가져 올 수 있다.

(4) 개방형 석회석 유로법

개방형 유로나 도랑에서 산성의 물에 석회석을 이용하여 알칼리도를 증가시키는 원리에 기초하고 있다. 이때 AMD는 석회석의 용해에 의해 처리되게 되며 실제 적용 예에서 AMD로부터 72%의 철과 20%의 망간과 알루미늄을 제거한 바 있다⁷⁵⁾.

(5) 유로전환법

유로전환법은 노르웨이와 스웨덴에서 산성강우에 의해 야기된 강물의 산도를 처리하기 위해 개발된 것으로서, 산성의 물은 석회석의 용해로 인해 중성화되고 가수분해로 인해 금속은 플록(floc)을 형성하여 제거된다.

(6) 모래형 석회석 처리법

AMD로 오염된 다양한 지역의 하천수에 모래 크기의 석회석을 직접 첨가하는 기술로서, 물의 흐름에 따라 석회석이 이동하면서 산을 중화시키게 된다. 저렴한 비용으로 처리가 가능하나 하천수의 탁도 증가가 문제점으로 지적된다.

소택지에서는 접촉시간과 확산이 성능에 영향을 많이 미치므로 흐름을 분산시키는 방해판을 설치하여 소택지의 효율을 높여준다.⁷⁶⁾

최근에는 중금속의 농도가 높은 경우 SRB의 활동에 의한 처리 기능을 주된 기작으로 이용하는 황산염 환원 반응조의 적용이 제안되고 있다.⁶¹⁾

특히 황산염 환원에 의한 AMD의 처리에서는 용존하는 Al^{3+} 이 깁사이트(gibbsite)로 침전되어 발생하는 폐색현상(clogging)이 적게 발생되므로 Al^{3+} 이 많이 함유된 AMD를 처리하는데 더욱 유리하다.⁷⁷⁾

C. 중금속의 화학적 침전

일반적인 화학적 처리공정은 중화 후 응집 및 침전 공정으로 구성된다. pH를 증가시켜 이온상태의 metal을 수산화물로 침전시키는 원리를 적용하여 수중의 중금속을 제거 한다. 그러나 일부 금속이온은 pH를 과하게 증가시키면 다시 착이온 형태로 이온화되는 양쪽성 물질이 있어 pH조절이 매우 중요하다.

Table 8과 9는 용해도와 pH 변화에 따른 금속이온의 상태를 나타내었다. 용해도 적에 따른 금속 황화물의 생성순서는 $CuS > PbS, ZnS > CdS > FeS$ 와 같으며, 알루미늄은 SAPS 환경에서는 금속 황화물로 침전되지 않고 금속 수산화물($Al(OH)_3$ 등)로 침전된다.

금속침전물, 특히 철침전물의 공침성을 이용해 타 금속을 제거하는 방법을 이용하면 AMD 처리효율을 높일 수 있다. AMD중의 중금속을 처리하기 위해서 각 중금속의 용해도 및 pH 관계를 먼저 파악하여야 한다.

Table 8. Solubility products of some metal sulfides and hydroxides at 25°C

Metal sulfide	Solubility product	Metal hydroxide	Solubility product
FeS	4.0×10^{-19}	$Fe(OH)_2$	1.8×10^{-15}
NiS	3.0×10^{-21}	$Ni(OH)_2$	1.6×10^{-16}
CdS	1.4×10^{-23}	$Cd(OH)_2$	2.0×10^{-14}
ZnS	7.8×10^{-26}	$Zn(OH)_2$	4.5×10^{-17}
PbS	7.0×10^{-29}	$Pb(OH)_2$	4.2×10^{-15}
CuS	8.0×10^{-37}	$Cu(OH)_2$	1.6×10^{-19}

Table 9. Solubility products of some metal and hydroxides

Metal ion	Hydroxides		effluent standard	pH	Oxidant	Solubility products
	Chemical Formular	Solubility products				
Cu ²⁺	Cu(OH) ₂	2.8 × 10 ⁻²⁰	3	6.77	CuO ₂	10 ^{-17.6}
Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	7.0 × 10 ⁻¹⁸	5	7.87	ZnO ₂	10 ^{-17.6}
Pb ²⁺	Pb(OH) ₂	4.0 × 10 ⁻¹⁵	1	9.47	PbO ₂	10 ^{-17.6}
Fe ²⁺	Fe(OH) ₂	8.0 × 10 ⁻¹⁶	10 (total)	8.41	-	-
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃	6.0 × 10 ⁻³⁸		2.84	-	-
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂	2.8 × 10 ⁻¹⁴	0.1	10.2	-	-
Mg ²⁺	Mg(OH) ₂	1.1 × 10 ⁻¹¹	-	-	-	-
Al ³⁺	Al(OH) ₃	2.0 × 10 ⁻³²	-	-	Al ₂ O ₃	10 ^{-17.6}
Mn ²⁺	Mn(OH) ₂	1.6 × 10 ⁻¹³	10	9.52	MnO ₂	10 ^{-17.6}
Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	6.5 × 10 ⁻¹⁸	-	-	NiO ₂	10 ^{-18.2}
Cr ³⁺	Cr(OH) ₃	7.0 × 10 ⁻³¹	0.5	5.6	Cr ₂ O ₃	10 ^{-17.6}

Fig. 5~7은 Al, Fe 및 Mn의 Eh-pH 변화에 따른 금속이온의 상태를 나타낸 것으로 Eh-pH의 측정으로 예상되어지는 수용액상의 이온의 형태를 예측할 수 있다.

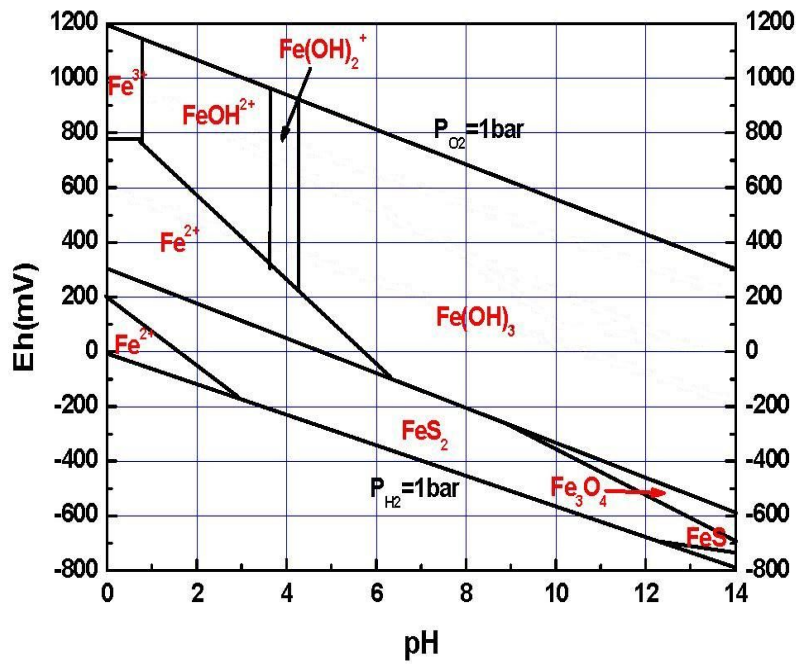


Fig. 5. Eh-pH diagram for part of the system Fe-O-S-H at 25°C and 1bar.

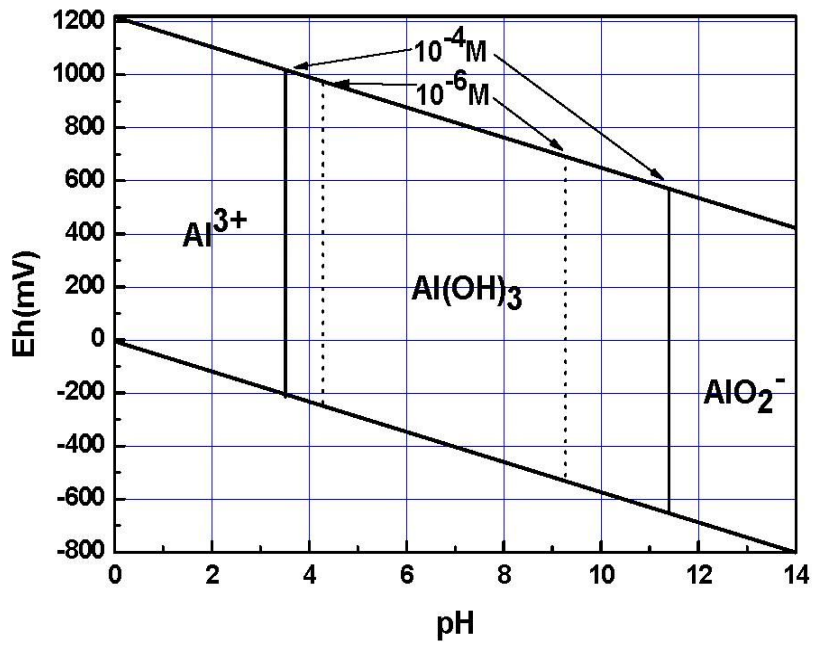


Fig. 6. Eh-pH diagram for part of the system Al-O-H at 25°C and 1bar.

Mn^{2+} 는 Mn^{3+} 나 Mn^{4+} 로 산화될 것이고 일단 산화된 후에는 빨리 침전될 것이다. 또한 호기성 소택지 내에는 알칼리 환경이 조성될 것이기 때문에 다음 반응식에서처럼 HCO_3^- 와 반응하여 탄산염 형태로 침전시킬 수도 있을 것이다.

망간은 보통 birnessite와 vernadite와 같은 산화물에서 유래하며, 망간산화물의 용해도는 산화물에 따라 차이가 있다. Mn^{2+} 는 물에 매우 잘 용해되는 이온이며, pH 7이상에서만 수산화이온이나 탄산염과 반응하여 침전될 수 있으나 pH가 6 이상이면, 약한 결합력을 가진 Mn^{2+} 이온은 유기물, 산화물 및 규산물과 먼저 결합하여 용해도가 감소하게 된다.⁸¹⁾



광산수내에서 Mn 산화물은 iso electric point가 3.0 이하이며 음전기성(즉, 양이온의 흡착자)을 가져 iso electric point가 pH 5.0 이상인 Fe 산화물보다 먼저 침전된다.

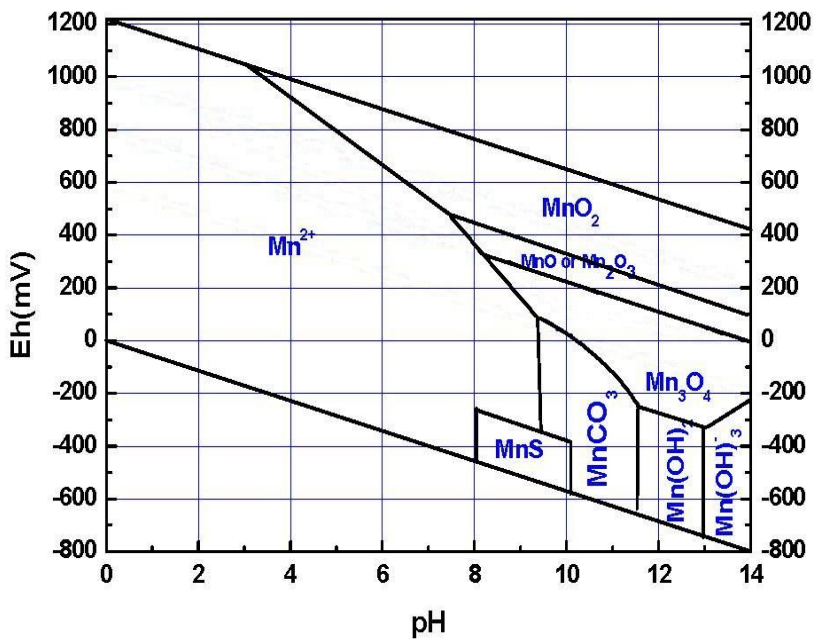


Fig. 7. Eh-pH diagram for part of the system Mn-C-S-O-H at 25°C and 1bar.

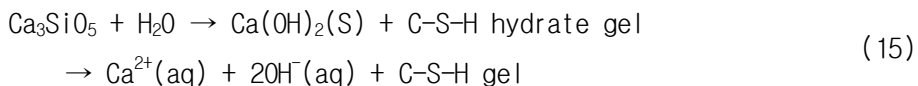
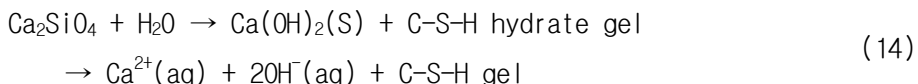
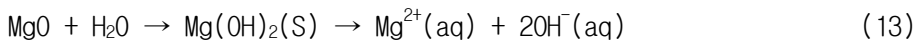
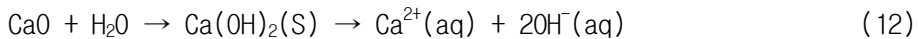
D. 감람석

감람석(Olivine)은 철감람석(fayalite)과 고토감람석(forsterite)의 고용체(Solid solution)이다. 마그네슘 함량이 많은 고토감람석이 먼저 결정화됨으로써 일반적으로 우세하게 산출된다. 감람석은 보통 녹색, 또는 갈색톤의 녹색을 띄며, 쉽게 풍화되어 사문석(serpentine) 또는 녹니석으로 변질된다. 이러한 결과 많은 광산들이 존재하지만, 상업적으로 개발 가능한 신선한 감람석의 대규모 광산은 단지 몇 개에 지나지 않는다.

전형적인 염기성 및 초염기성 화성암 광물로 사방정계 (Orthorhombic) 사방양추 면체정족 ($2/m2/m2/m$)에 속하며, 결정으로는 드물게 산출되지만 일반적으로 입상 조직의 괴상이나 둥근 입자로 산출되며, 경도는 $6\frac{1}{2}$ 로 비교적 강한 편이고, 색은 녹색이 보통이나 흰색(고토감람석)과 갈색 내지는 흑색 (철감람석)을 띄기도 한다. 고토감람석과 감람석은 자유 규소와 공존하지 못하고 반응하여 휘석을 형성한다. 따라서 감람석과 석영은 암석에서 함께 결정화되지 않는다.

철감람석의 용융온도는 $1,205^{\circ}\text{C}$ 이고, 고토감람석은 $1,890^{\circ}\text{C}$ 로 매우 높은 용융점을 가진다. 화학적 안정성과 용융점이 높고, 절연성이 좋으며, 자유 결정질 규소가 적은 유용한 성질로 인해 주로 슬래그 개선제, 내화재 원료물질, 주물사 및 편심바닥배수로(centric bottom tapping; EBT)의 배수공에 대한 충전제로 사용되기도 한다. 내화재 산업에서 감람석 모래는 포스테라이트 벽돌, 단일암편(monolithic), 그리고 모르타르에 대한 원료물질로 이용된다. 이 용도로 마그네사이트가 대체물질로 이용되지만 함께 이용된다.

감람석에 함유된 CaO , MgO 는 물에 녹아 수산기를 형성하여 용액을 염기성화 한다. 아래 식과 같이 탄산화 반응을 하여 알칼리도를 제공한다.



III. 실험 및 분석방법

A. 실험

1. 실험재료

복합매체의 재료인 감람석과 제올라이트는 각각 경상북도 안동시와 포항시에서 산출되는 것을 파쇄하여, PR100×200(100번체 통과분 ~ 200번체 잔류분)을 이용하고, 활성탄은 야자 분말활성탄을 구입하여 사용하였다.

또한 AMD는 전남 광양군 광양읍 사곡리 본청광산의 금은 폐광산의 배출수를 채취하여 실험에 사용하였다.

2. 복합매체 제조 및 특성조사

복합매체는 감람석, 제올라이트 및 활성탄을 일정비율로 혼합하여 제조하였다.

감람석은 칼슘 및 마그네슘 함량이 높은 강알칼리성광물로서 pH 2.5 ~ 3.6인 AMD를 pH 6.9 ~ 8.2까지 중화하는 능력을 가지고 있다. 감람석을 원석으로 사용하면 효율이 낮고, 미세분말 형태로 사용할 경우 회수하여 반복 사용할 수 없어서 비용이 많이 들고 비표면적이 작아서 반응시간이 오래 걸리기 때문에, 제올라이트 및 활성탄을 가하여 증량하고 볼 형태의 충전물을 만들어 사용하였다.

제올라이트는 이온교환능을 가지고 있어서 금속이온을 제거할 수 있고, 활성탄은 감람석에 의한 pH조정 후 금속성분을 흡착시킬 목적으로 사용하였다. 제올라이트와 활성탄을 많이 혼합하면 경제성이 떨어지기 때문에, 최소한의 혼합비율을 모색하였다.

Fig. 8에 복합매체 제조공정의 흐름도를 나타내었다. 복합매체의 적절한 혼합비를 결정하기 위해 제올라이트 : 감람석 : 활성탄 비율을 3:3:1, 3:2.5:1 및 3:2:1로 변화시키며 볼 형태로 성형한 후 50℃에서 24시간 건조하고 700~750℃에서 30분간 소성하여 사용하였다. 소성된 복합매체의 물성은 XRD, BET 및 TGA 분석을 실시하여 가장 효율적인 혼합비율을 결정하였다.

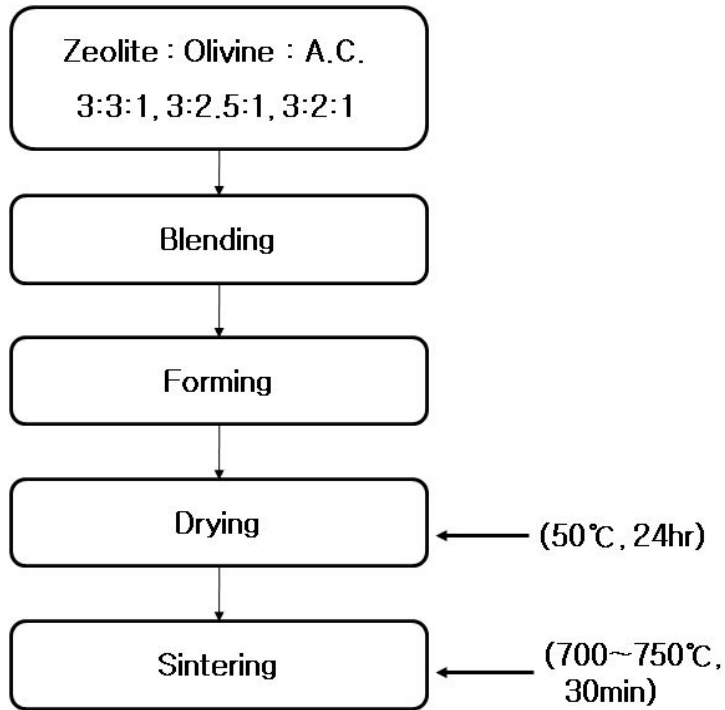


Fig. 8. Flow diagram of media manufacturing.

3. 복합매체의 AMD 처리효율 조사

a. 복합매체의 침출성분

복합매체의 물과 산성용액에 대한 침출성분을 조사하기 위해 회분식 실험을 하였다. 삼각 플라스크에 제올라이트 : 감람석 : 활성탄을 3:3:1의 비율로 혼합하여 소성한 복합매체를 투입하고 시간에 따른 침출수 성분을 조사하였다.

증류수 및 황산산성용액의 pH 를 연간 AMD의 범위인 2.5~4.5로 변화시키면서 침출수의 성분을 조사하였다.

b. 복합매체의 중화반응속도

본청광산 AMD에 대한 복합매체의 중화반응속도를 조사하기 위해 삼각 플라스크에 제올라이트 : 감람석 : 활성탄을 3:3:1의 비율로 혼합하여 소성한 복합매체를 투입하고 시간에 따른 회분식 실험을 수행하여 침출수 성분을 조사하였다. 접촉시간 1, 2, 4, 6, 8 및 12 시간에 따른 pH변화와, Fe^{2+} , Mn^{2+} 및 Al^{3+} 의 처리 효율을 조사하였다.

c. 연속처리 실험

(1) 소규모 연속처리 실험

Fig. 9에 복합매체를 충전한 소규모 유통식 컬럼을 나타내었다. 반응기는 두 개를 연결하여 사용하였으며 제원은 내경 55mm, 총길이 235mm로서 반응용적은 635ml, 복합매체의 충전량은 490g이다.

본청광산 AMD에 대한 복합매체의 중화반응속도를 파악하기 위해 접촉시간에 따른 pH변화와, Fe^{2+} , Mn^{2+} 및 Al^{3+} 의 처리 효율을 조사하였다.

또한 반응기의 적절한 체류시간을 파악하기 위해 체류시간 1,2,3, 4 및 8시간에 따른 유출수의 수질을 분석하였다.

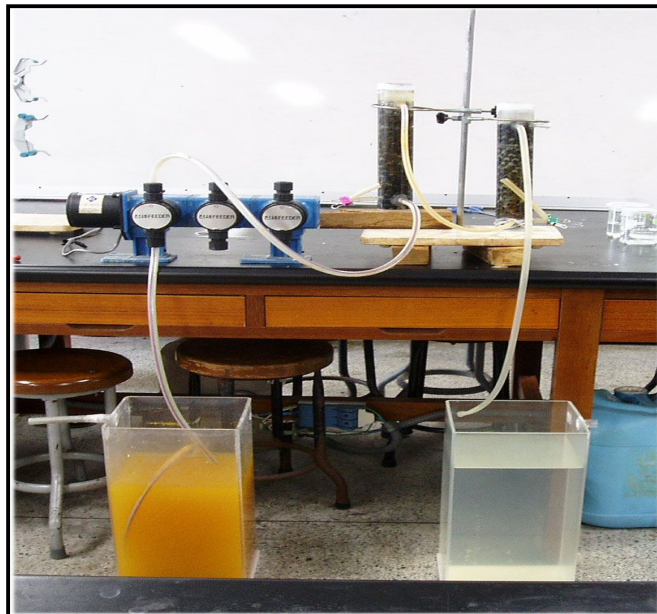


Fig. 9. Photographs of column test multi media for acidic mine drainage.

2. 중규모 연속처리실험

Fig. 10에 실험실 규모의 유통식 AMD 침출컬럼을 나타내었다. 반응기는 3개를 연결하여 사용하였는데. 선단 2개의 길이는 116cm, 직경은 8.5cm, 충전한 복합매체의 양은 5.24kg, 유효반응 길이는 100cm로서 반응용적은 4.2ℓ 이고, 세 번째 반응기의 용적은 13.8ℓ, 충전한 복합매체의 양은 11.62kg, 반응용적은 9.32ℓ 이다.

연속처리에 따른 복합매체의 처리효율을 파악하기 위해 시료를 40ml/min로 70일간 유지하며 접촉시간에 따른 pH변화와, Fe^{2+} , Mn^{2+} 및 Al^{3+} 의 처리효율을 조사하였다.



Fig. 10. Photographs of continuous system for acidic mine drainage.

4. 복합매체의 중금속처리 기작 규명

처리 전후 복합매체의 X선회절분석(X-ray diffraction, PANalytical-X'Pert PRO MPD, Netherlands)을 실시하여 금속성분을 조사하고, 처리 후 복합매체와 침전물의 EDS-SEM분석을 시릿하여 상 및 성장변화를 조사하였다.

또한 에너지 분산형 X선 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)장착 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) (Hitachi S-4800, Japan)분석을 실시하여 반응메커니즘을 규명하였다.

B. 분석방법

pH, EC, TDS, DO등 현장측정 항목은 휴대용 측정장비(Hach, sension)를 사용하고, 시료에 산을 가하여 pH를 2 이하로 만들어 보관하면서 Fe^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 및 Pb^{2+} 등 양이온은 국립환경과학원의 ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer; Jobin Yvon 138 Ultrace)를 이용하여 분석하였다.

매체의 중금속 제거 메카니즘 규명을 위해 XRD와 Fe-SEM을 이용하여 매체의 미세구조, 화학조성 분석을 조사하여 매체의 특성을 파악하고, 처리 전후의 매체 분석과 생성물의 분석을 통해 중금속 제거메카니즘을 규명하였다.

EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 장착 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) (Hitachi S-4800, Japan)을 이용하여 반정성과 형상을 관찰하였으며, X-ray diffraction (XRD) (PANalytical-X'Pert PRO MPD, Netherlands, Philips, pw-1700, $CuK\alpha$, 40kV, 25mA, W J i-filter) 분석을 통해 광물질 성분을 조사하여 중금속 제거메카니즘을 규명하였다.

또한 복합매체의 물성은 Meso/Micro porous영역의 다공성 물질의 specific surface area, pore size 및 pore volume 등을 질소기체 흡착/탈착법으로 측정하였다.

Table 10에 BET측정 조건을 나타내었다. 복합매체 표면의 기공면적은 고체분말 표면에 질소가스를 흡착·탈착시켜 질소가스의 양을 측정하고 BET식으로 계산하여 나타내었다. 온도 300℃에서 36시간 동안 분석하였다.

Table 10. Instrumental condition of BET

	Condition
Product	Quantachrome
Model	NOVA 3200e
Filling gas	N ₂
Pre treatment	
- Temperature	300℃
- Time	36시간

Table 11에 열중량 분석 조건을 나타내었다.

소성전의 복합매체를 열중량 분석(thermo gravimetry analysis: TGA)하여 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열에 따른 무게 변화를 정성 및 정량분석 하였다.

Table 11. Instrumental condition of TGA

	Condition
Product	Mettler Toledo (Swiss)
Model	TGA/SDTA851e
Temperature	30 ~ 1200℃
Heating condition	10℃/min

IV. 결과 및 고찰

A. AMD 특성

Table 12에 AMD의 수질을 나타내었다.

pH는 3.07~3.96(평균 3.52)로서 강한 산성이고, 특히 여름철에 더 낮게 나타났으며, 배출허용기준(pH 5.8~8.5)보다 낮았다.

수은, 카드뮴, 크롬 등 유해 중금속은 모두 검출되지 않았으며, 다른 금속들도 일반 금속광산배수의 중금속함량 보다 매우 낮았다.

Fe^T 은 3.99~25.60mg/ℓ로서 최저와 최고농도의 편차는 6배 정도였으며, 배출허용기준(10mg/l)을 초과하였다. Mn^{4+} 함량은 최저값은 1.46mg/ℓ로 최대 값은 7.5mg/ℓ 배출허용기준치 10mg/ℓ를 초과하지 않았다.

Al 함량은 최저 값 3.25mg/ℓ 최대 값은 50.68mg/ℓ로 17배 정도의 큰 차이를 보였다. SO_4 함량의 최저 값은 406.58mg/ℓ이고 가장 높은 값은 768.19mg/ℓ로 조사되었다. 채수한 AMD는 중금속의 함량이 타 지역의 AMD보다 낮은 농도를 보였다.

Table 12. Chemical analysis of the acid mine drainage(AMD) sample

Parameter	Concentration in raw AMD			Korean standard for waste water discharge
	Max	Min	Average	
pH	3.96	3.07	3.52	5.8~8.6
EC(ms/m)	96.8	68.1	82.45	-
ORP(mv)	442	391	416.50	-
TDS(mg/l)	436	302	369.00	-
DO(mg/l)	7.14	4.50	5.82	-
Ca ²⁺ (mg/l)	50.6	24.2	37.40	-
Fe ^T (mg/l)	25.60	3.99	14.80	10
Mg ²⁺ (mg/l)	14.90	7.15	11.03	-
Al ³⁺ (mg/l)	60.68	3.25	31.97	-
Mn ⁴⁺ (mg/l)	7.5	1.4	4.45	10
Cr ³⁺ (μg/l)	3.15	0.7	1.93	0.5
Cu ²⁺ (μg/l)	195	17	106.00	3
As ⁶⁺ (μg/l)	2.16	1.04	1.60	0.5
Cd ²⁺ (μg/l)	1.34	0.37	0.85	0.1
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	768.19	406.58	587.38	-

B. 복합매체의 특성

1. 복합매체의 성분 분석

Table 13은 복합매체의 재료 및 제작된 복합매체의 X선 형광분광분석(XRF)을 이용한 전원소분석 결과를 나타낸 것이다. Table의 자료는 감람석: 제올라이트: 활성탄이 2.5 : 3 : 1의 비율로 제작한 복합매체의 것이다.

복합매체는 SiO₂와 Al₂O₃가 약 90%로 주를 이뤘다. 감람석과 비교하여 알칼리도를 만들어내는 CaO성분과 MgO 성분이 증가됨을 볼 수 있다. 이는 활성탄의 일부성분의 기여와 소성에 의한 변화로 판단된다.

Table 13. Characteristics chemical of medium (unit : %)

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	The others	Total
Multi Media	80.2	9.82	1.98	0.94	2.43	1.63	2.33	0.31	-	-	99.64
Olivine	70.41	21.90	0.38	0.36	1.10	2.77	1.31	0.22	0.03	-	98.48
Activated carbon	50	20	7	-	4	18		-	-		99
Zeolite	40	-	-	-	-	-	-	-	-	NaOH NaAlO ₂	

Fig. 11~13은 복합매체의 재료로 사용한 감람석, 제올라이트 및 활성탄의 XRD를 분석하여 나타내었다. 감람석의 경우 forsterite가 대부분임을 알 수 있다.

감람석은 주성분이 lizardite($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), magnetite(Fe_3O_4), brucite($Mg(OH)_2$), calcite($CaCO_3$)이었으며, 제올라이트는 albite($Na(AlSi_3O_8)$), calcite($CaCO_3$), quartz(SiO_2) 활성탄은 quartz(SiO_2), magnetite(Fe_3O_4), calcite($CaCO_3$)로 조사되었다.

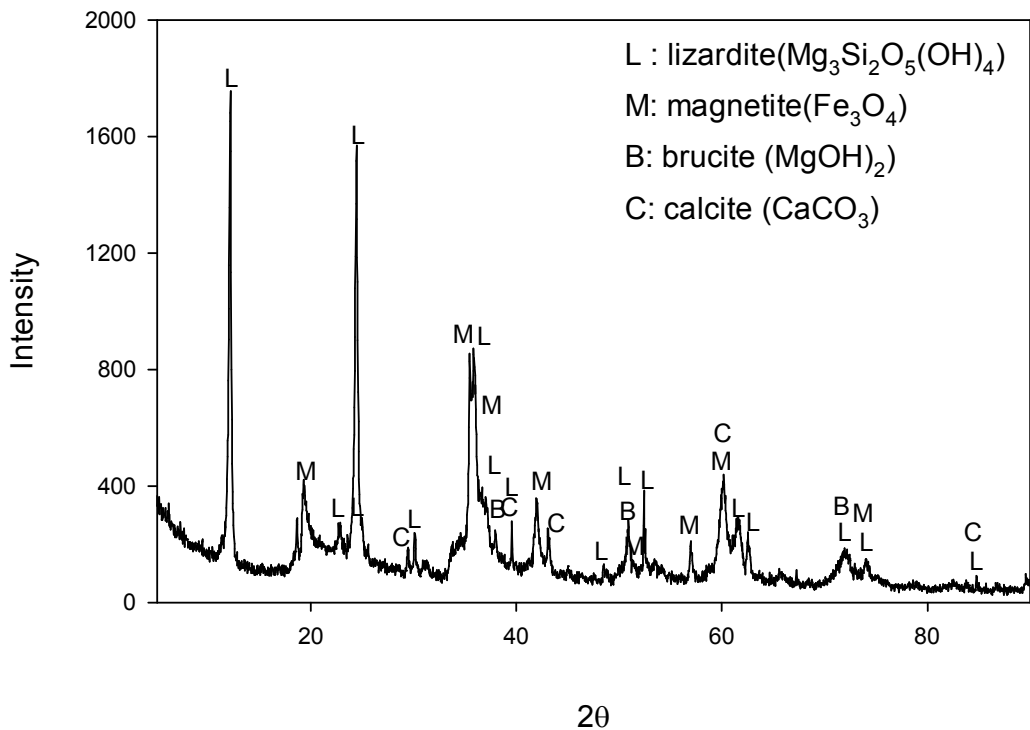


Fig. 11. XRD pattern of olivine.

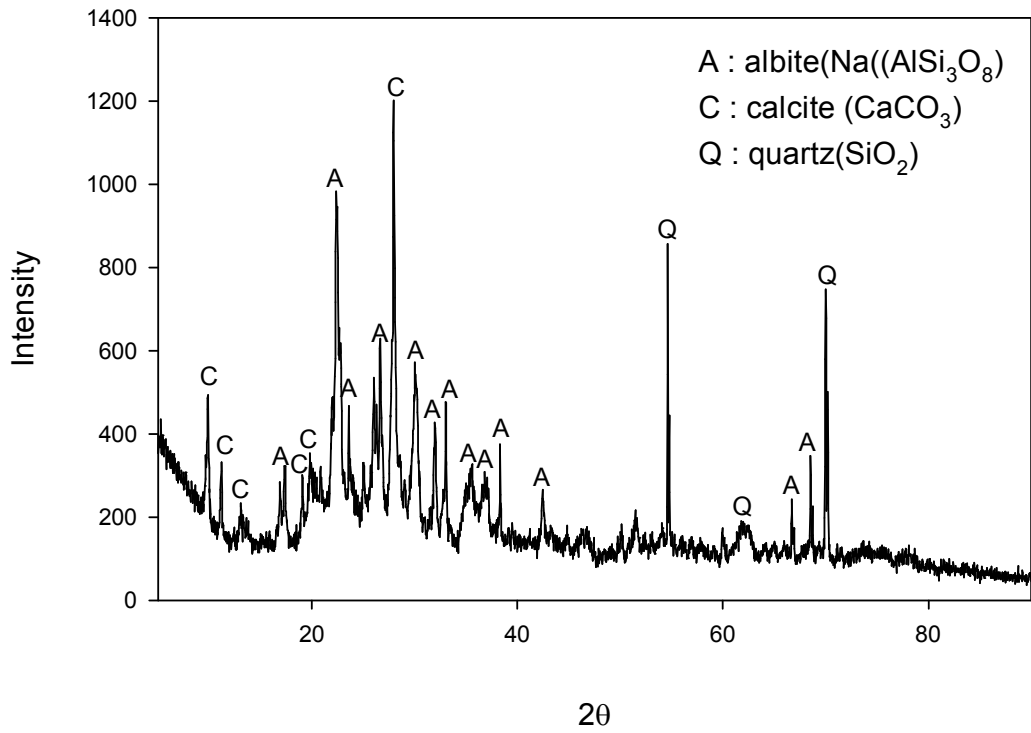


Fig. 12. XRD pattern of zeolite.

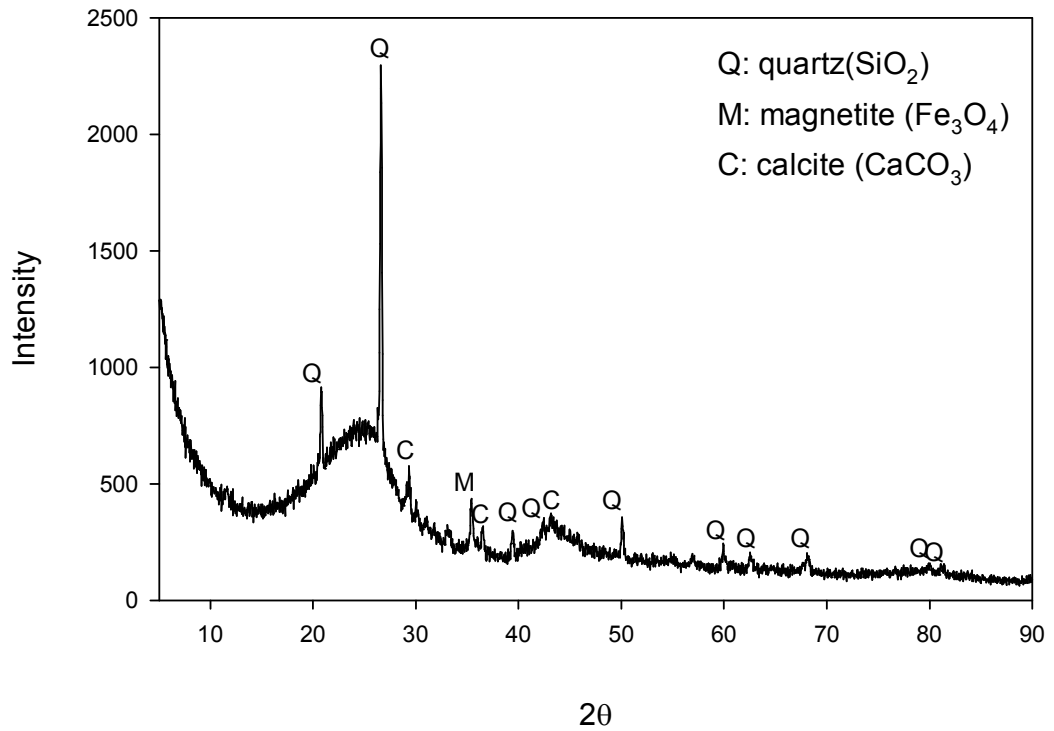


Fig. 13. XRD pattern of activated carbon.

2. 물리적 특성

Fig. 14와 15는 복합매체의 액체 질소 온도 (77.35K)에서의 질소 흡/탈착 등온선을 나타낸 것으로, 복합매체의 혼합비율이 2.5 : 3 : 1(감람석 : 제올라이트 : 활성탄)인 것을 2.5 media로, 3 : 3 : 1(감람석 : 제올라이트 : 활성탄)인 것을 3.0 media로 명명하여 나타내었다.

Fig. 14는 감람석 비함량이 2.5인 복합매체의 isotherm을 나타낸 것으로 BDDT(brunauer-deming-deming-teller) 분류법에 따라 분류하면 type II 와 type IV가 혼합되어 있는 형태이며 두개의 hysteresis loop를 가진다.

낮은 상대압 범위에서 압력이 약간만 높아져도 흡착량이 급격히 증가하는 것은 주로 제올라이트와 활성탄이 가지고 있는 micropore에 기인하는 것으로서, BET(Brunauer-Emmett -Teller)식에 의해 계산된 비표면적은 58.770 m^2/g 정도였다.

Fig. 15는 감람석 비함량이 3.0인 복합매체의 isotherm을 나타낸 것으로 BDDT(brunauer-deming-deming-teller) 분류법에 따라 분류하면 type II 와 type IV가 혼합되어 있는 형태이며 두개의 hysteresis loop를 보이며, BET(Brunauer-Emmett -Teller)식에 의해 계산된 비표면적은 118.3 m^2/g 정도였다.

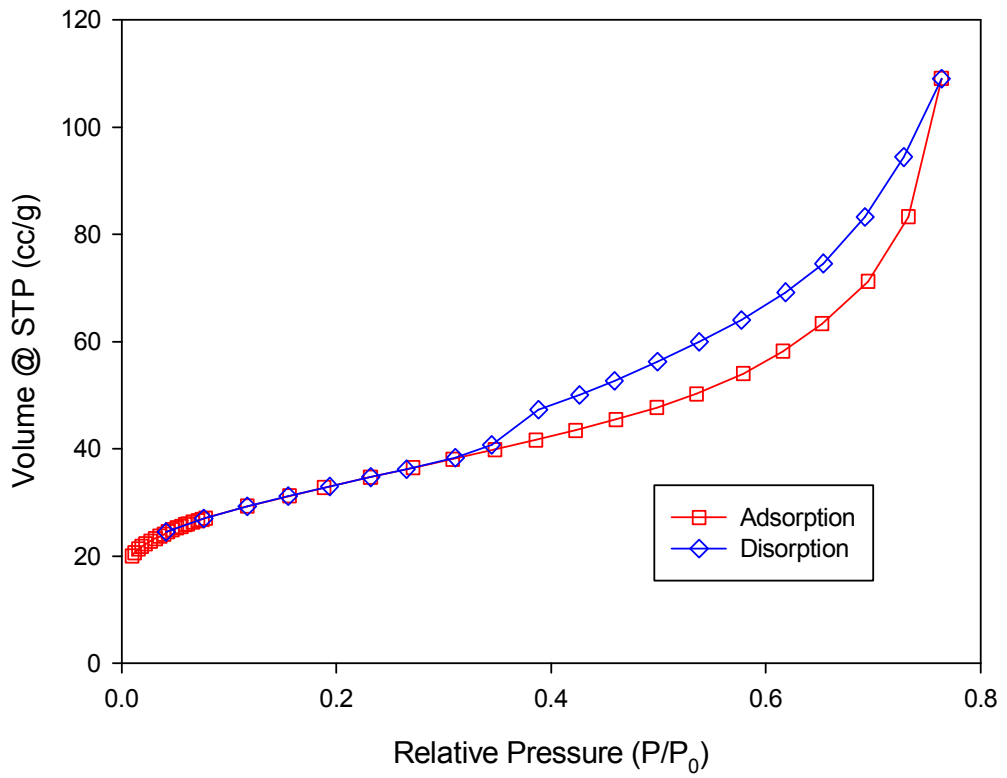


Fig. 15. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the 2.5 media.

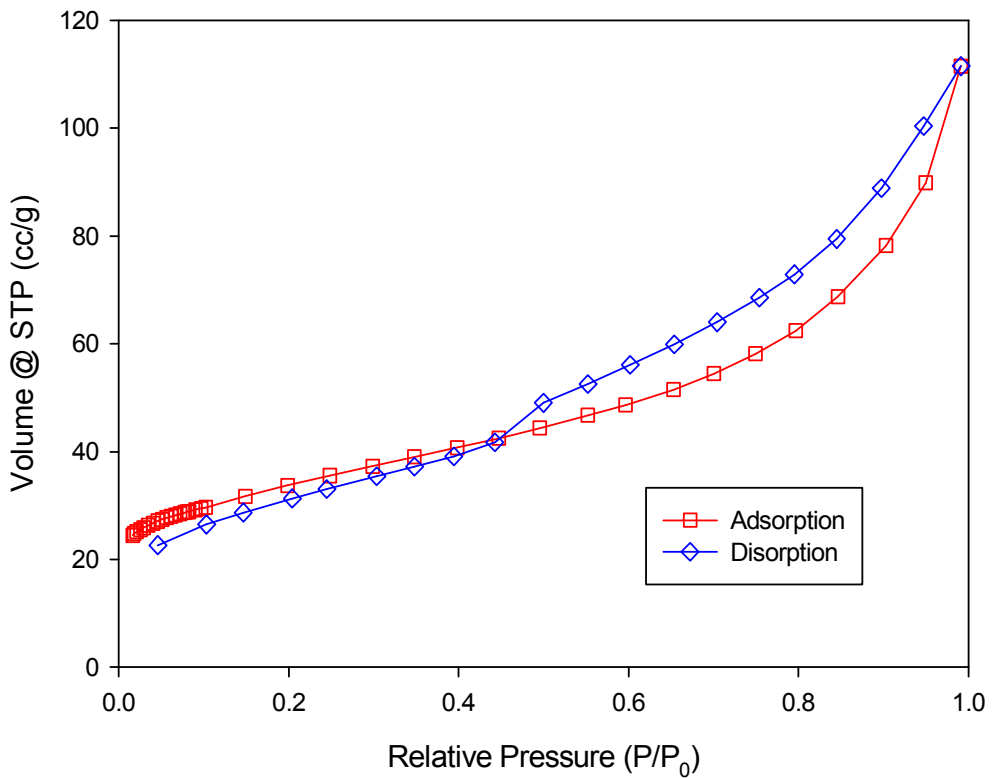


Fig. 16. Nitrogen adsorption/desorption isotherm of the 3.0 media.

Fig. 16과 17은에 복합매체의 2.5와 3.0의 DFT방법에 의한 공극구조를 나타낸 것이다. Meso pore 공극분포를 살펴보면 2.5매체는 0.19ml/g의 용적을, 3.0매체는 0.149ml/g의 기공이 가장 많은 표면적분포를 나타내고 있어 3.0매체가 Meso pore의 발달이 낮은 것을 알 수 있다.

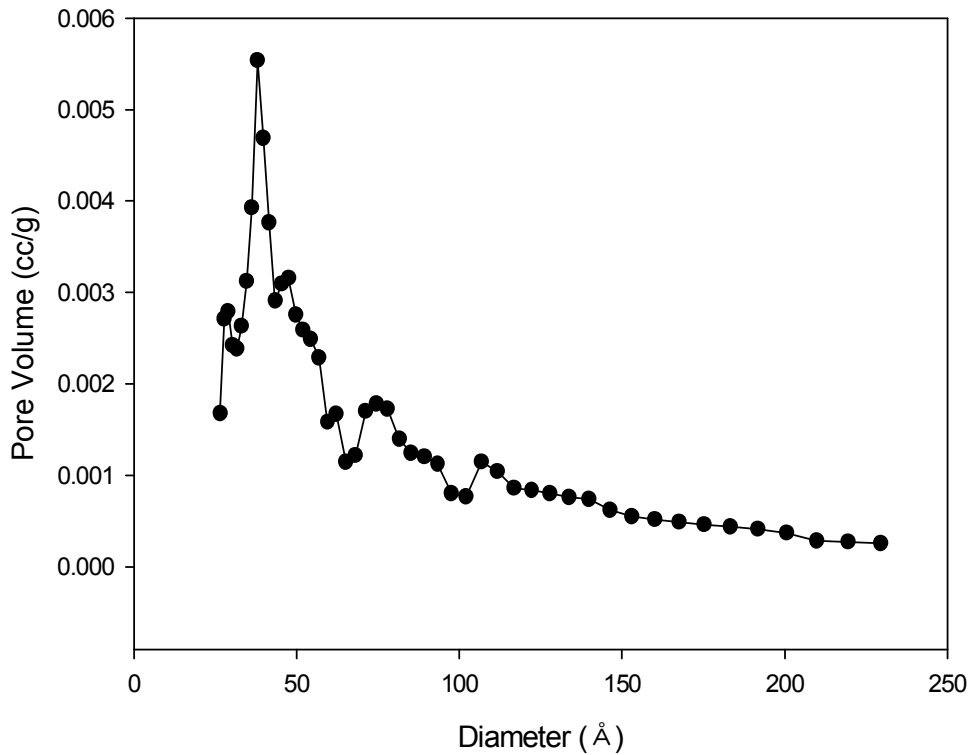


Fig. 16. Pore size distribution of 2.5 media(DFT).

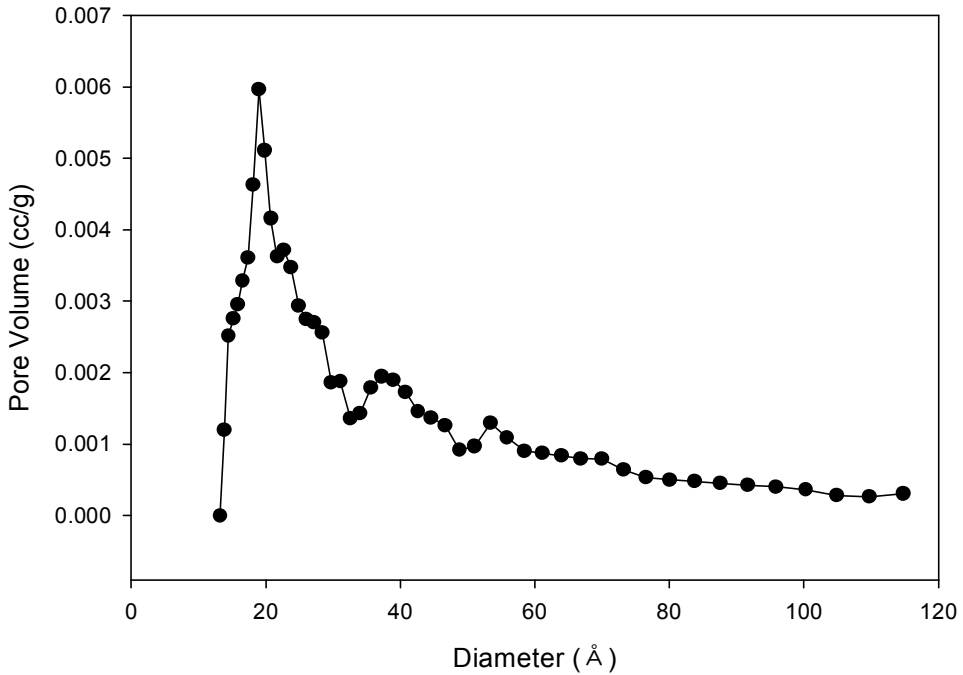


Fig. 17. Pore size distribution of the 3.0 media(DFT).

Fig. 18과 19는 복합매체의 2.5와 3.0의 질소 흡/탈착 등온선을 BJH(Bairrett-Joyner-Hahend)식에 적용하여 계산된 기공분포에 따른 체적을 계산하여 나타낸 것이다. 기공크기는 2.5 매체는 19.24 Å, 3.0 매체는 18.96 Å로 나타났다. 2.5매체보다 3.0매체가 미세세공이 더욱 발달되어 있는 것을 알 수 있다.

2.5 매체는 직경에 대한 공극량이 0.5 Å 부근 증가하고, 0.5 Å 이후에서는 감소했으며, 공극량의 차이가 크게 일어나 미세공극이 발달됨을 볼 수 있으며, 3.0 매체는 직경에 대한 공극량이 1~20 Å에서 증가하고 100 Å 이후에서는 감소했으며, 공극량의 차이가 크게 일어나 미세공극이 발달됨을 알 수 있다.

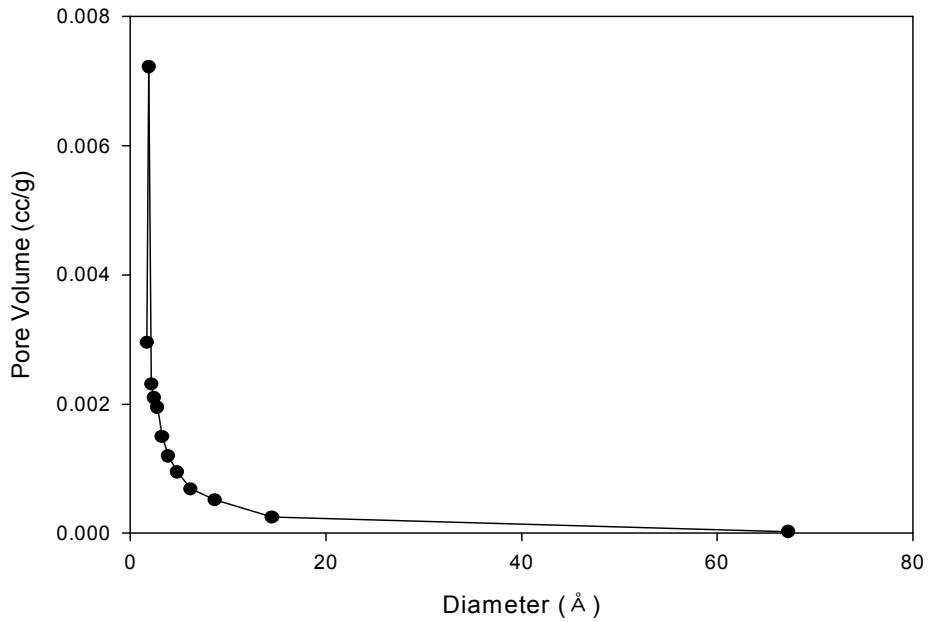


Fig. 18. Pore size distribution of 2.5 media.(BJH).

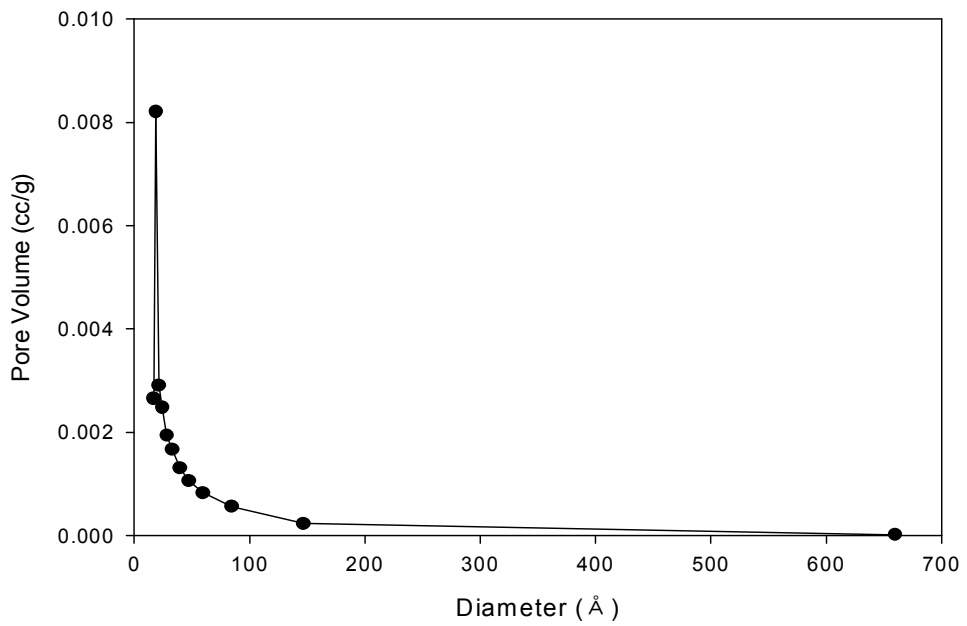


Fig. 19. Pore size distribution of the 3.0 media(BJH).

Table 14에 정확한 기공크기를 알아보기 위해 비표면적분석(BET)과 동시 측정된 기공특성분석(BJH) 및 DFT 결과를 나타낸 것으로 비표면적, 공극용량 및 공극크기를 분석방법에 따라 분류하였다.

매체 2.5와 3.0의 비표면적(BET)은 각각 $58.77\text{ m}^2/\text{g}$ 과 $118.3\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 큰 차이를 보였으며, 기공의 용적은 0.1727 mL/g 로 같았고, 평균 기공직경은 58.76 \AA 과 29.16 \AA 으로 3.0 매체가 미세 세공발달로 비표면적이 큰 복합매체로 3.0매체를 선정하여 AMD의 처리효율을 평가하였다.

Table 14. Surface area, pore volume, and pore diameter of the multi media

		2.5media	3.0media
Surface Area(m^2/g)	BET	58.77	118.3
	BJH	90.36	73.74
	NLDFT	66.91	93.89
Pore Volume(mL/g)	Total	0.1727	0.17
	BJH	0.199	0.149
	NLDFT	0.1225	0.146
Pore Size(\AA)	Average	58.76	29.16
	BJH	19.24	18.96
	DFT	6.159	6.74

3. 열중량 분석

Fig. 21과 22는 복합매체에 대한 일정한 유량의 질소 기류 하에서 가열 속도와 분해온도를 변화시켜 얻은 TGA(thermo gravimetric analysis) 곡선이다.

매체 속의 수분 또는 휘발성 성분은 매우 낮은 것을 볼 수 있으며, 750°C 이상에서 안정화 되는 것을 볼 수 있어 복합매체를 750°C에서 소성하여 매체의 안정적인 반응을 유도하였다. 열분해는 200°C와 750°C 두 온도에서 일어났으며, 200°C에서는 질량이 3.56 % 감소하고, 750°C에서는 질량이 6.22 % 감소하였다. 이와 같은 온도에 따른 질량 감소현상은 200°C에서는 휘발분 및 자유수분의 탈수, 550°C에서는 유기물이 분해하고 결합수분이 떨어져 나가 무수물로 전환되기 때문이다.⁷⁸⁾ 750°C 사이의 큰 중량의 감소는 CO₂ 성분의 휘발에 의한 것으로 판단된다. 이는 각 성분중에 존재한 CaCO₃ 가 CaO로 전환되었음을 의미하여 CaO는 CaCO₃ 보다 불안정하여 알칼리도를 상승에 기여할 것으로 판단된다.

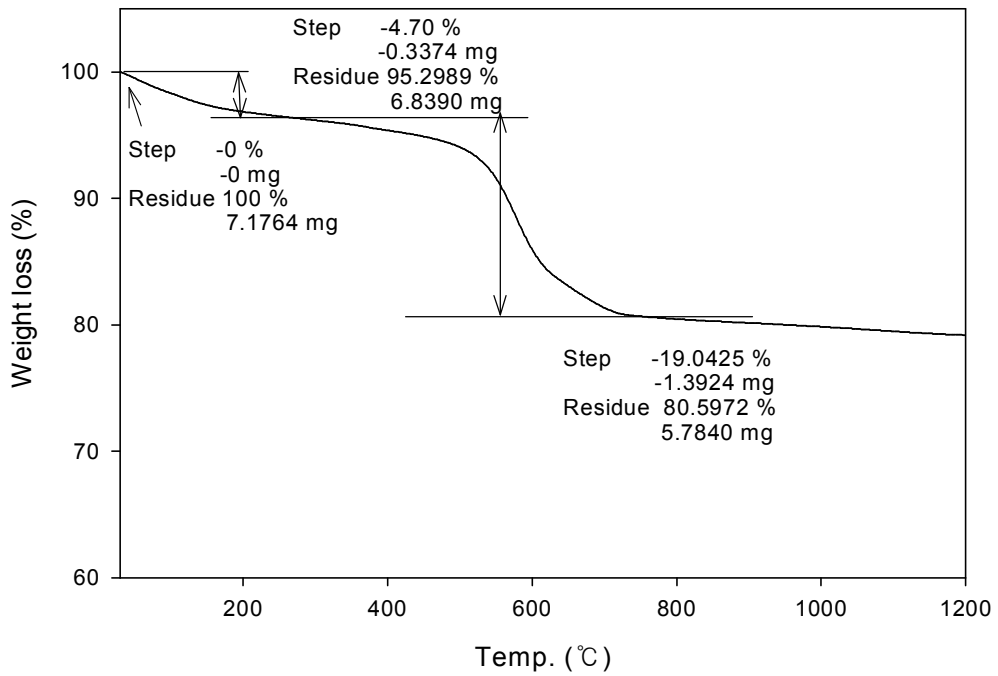


Fig. 20. Thermo-gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) plot of the multi media 2.5 in an air atmosphere.

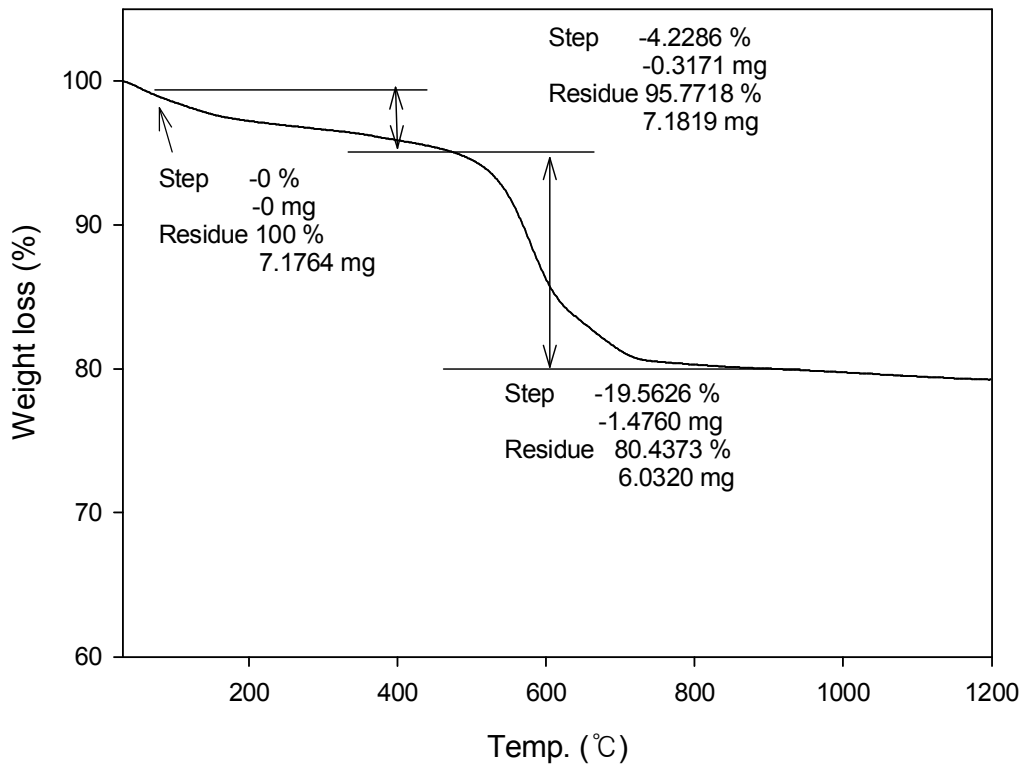


Fig. 21. Thermo-gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) plot of the multi media 3 in an air atmosphere.

Fig. 22는 XRD분석을 통한 복합매체의 성분 분석결과이다. 복합매체의 성분은 석영, 알바이트 및 포스테라이트 등으로 나타났다.

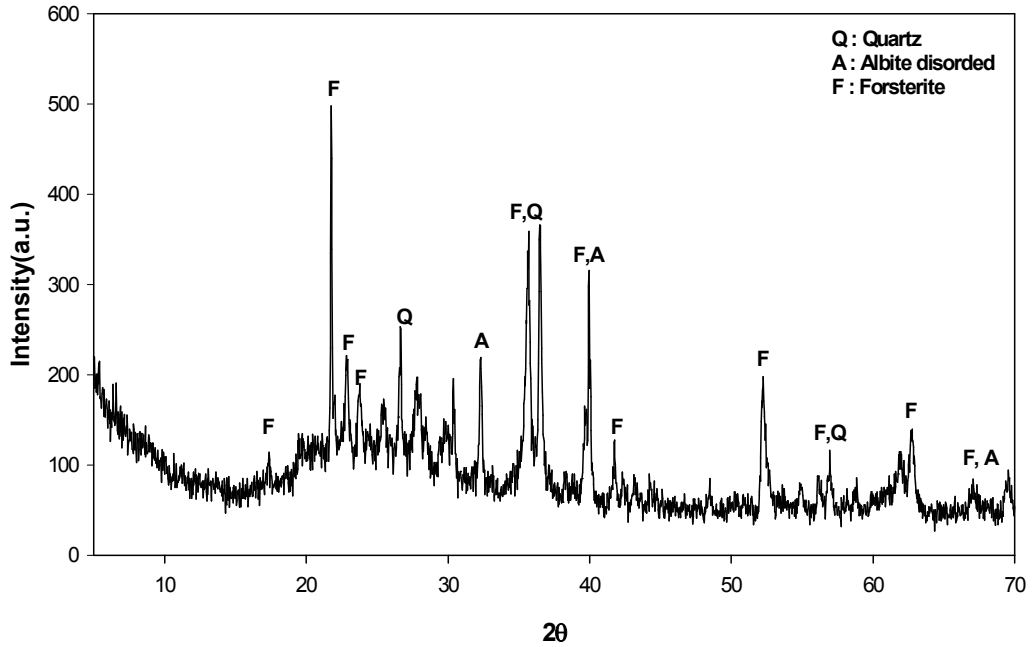


Fig. 22. XRD pattern of multi media.

C. AMD의 중금속 처리

1. 복합매체의 ANP 산정

복합매체의 산중화능을 제작된 컬럼에 하향류식으로 증류수를 흘려보내 용출수의 누적 총 알칼리도 측정을 통해 산정하였다. Fig. 23은 복합매체 주입량에 따른 발생 알칼리도를 나타내 것이다. 모든 조건에서 초기 최대 알칼리도 발생 이후 점차로 발생 알칼리 용출이 감소되다가 최종적으로는 알칼리 용출이 평형에 이르는 것으로 볼 수 있다. 이때 누적 발생 총알칼리도는 평형지점까지의 면적으로 산정이 될 수 있다. 누적 총 알칼리도를 구할 경우 완전히 중화능이 손실 되는 범위까지 실험을 지속적하여야 완전한 중화능력을 확인 할 수 있겠지만, 충전 복합매체의 광물의 특성상 낮은 농도가 지속적으로 배출되어 실험기간이 길어지는 단점과 실제 100% 저감되는 것은 현실적으로 불가능하다고 판단되어 일정한 평형 상태에 도달하였을 때까지의 범위를 선택하여 산정하였다. 즉 초기 최대알칼리도 발생에서 80% 저감된 위치까지를 누적 발생 알칼리도 기준으로 설정하여 실험 조건별 누적 발생 총 알칼리도를 산정하였다. Table 15는 이러한 방법으로 단위 복합매체량에 대한 발생 총 알칼리도 값을 나타낸 것이다. 알칼리 용출 누적 총 알칼리도를 복합매체량으로 나눈 복합매체 단위 g당 발생 총 알칼리도를 복합매체의 화학적 지표인 ANP unit (ppm as CaCO_3/g)으로 도출하였다. 투입 복합매체량에 대한 산정 ANP는 12.83~14.24 범위로 유사한 값을 보였다.

산정된 복합매체 ANP는 평균값 13.58 ppm as CaCO_3/g 으로 당량 계산을 통해서 CaO 단위로 환산하면, 복합매체 1g에서 CaO 7.60ppm이 발생한 것으로 계산된다. 이는 앞의 복합매체 XRF 분석결과 1.98% 비교하면 전체 복합매체 조성에서 차지하는 CaO 성분 중 약 39.2%가 용출된 것을 의미한다. 이는 안등의 연구에서 재생잔 골재중의 11%가 용출된 것을 의미한다고 밝힌 값에 비하면 3배 이상 높은 값으로 복합매체의 중화능이 우수함을 보여주고 있다.

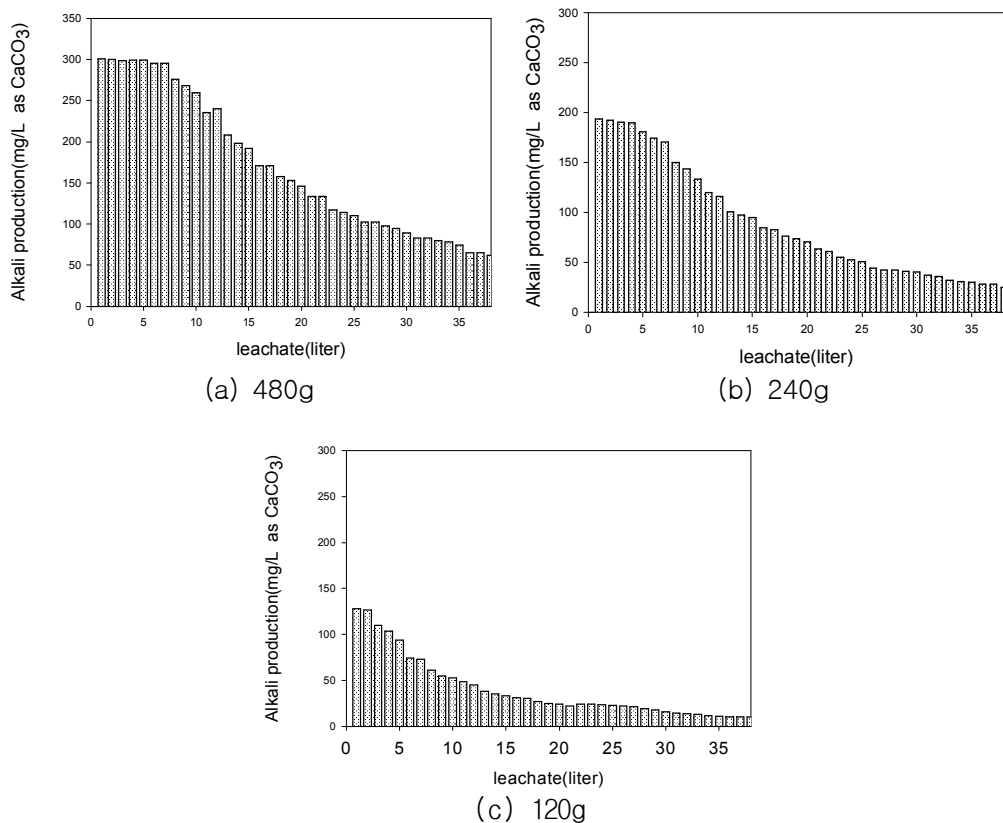


Fig. 23. The volume of producing alkalinity for the amount of multi media.

Table 15. The volume of producing alkalinity for the amount of multi media and ANP unit

Amount of multi media (g)	Accumulative alkalinity (ppm as CaCO ₃)	ANP unit (ppm as CaCO ₃ /g)
480	6,449.3	13.68
240	3,149.6	14.24
120	1,539.6	12.83
Average		13.58

Fig. 24는 제조된 복합매체의 XRD 분석결과이며, Fig. 25는 증류수로 용출 후 복합매체의 XRD분석 결과를 나타낸 것으로 용출 전·후의 전체적인 패턴의 변화는 거의 없고, 용출 후 감도가 낮아진 것을 볼 수 있다. 이는 용출 전· 후의 성분의 변화는 없지만 정량적인 면에서 작은 차이가 있음을 의미하며 용출성분에 의해 알칼리도가 상승한 것으로 판단된다.

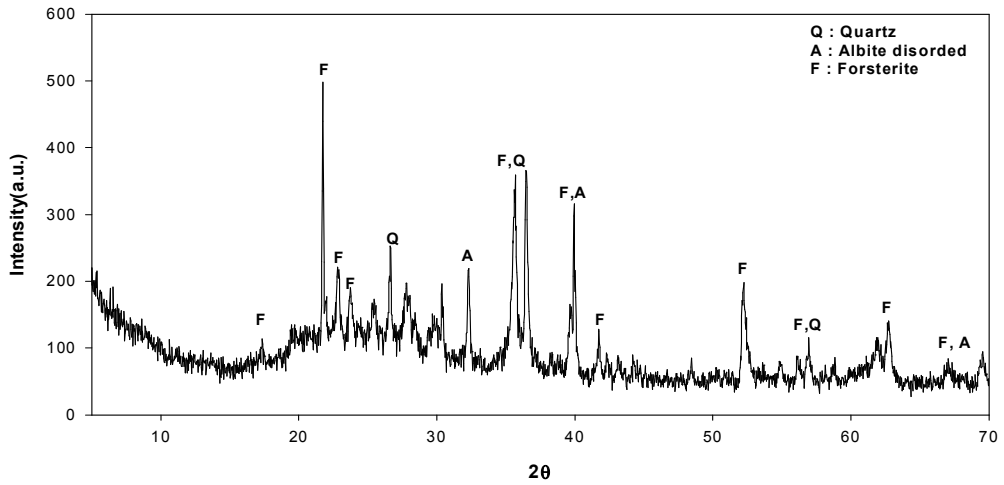


Fig. 24. XRD pattern of multi media.

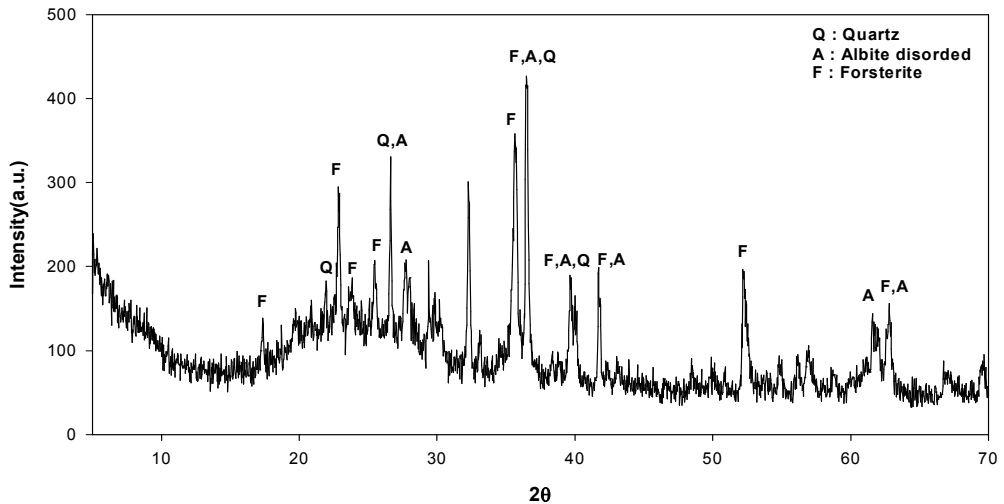
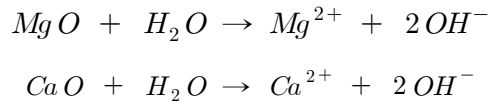


Fig. 25. XRD pattern of multi media of treated with the distilled water.

XRD 성분분석의 차이로는 알칼리도 상승의 원인규명이 어려워 EDS를 통한 반정성과 정량 비교를 하였다. Fig. 26은 복합매체의 표면 EDS이고, Fig. 27은 중화능 산정에 사용되었던 복합매체의 표면 EDS이다. Fig. 26과 27을 비교하면 용출 전·후 Mg^{2+} , Ca^{2+} 및 O 성분에 대한 감도 차이가 큰 것을 볼 수 있다.

감람석에 존재하는 MgO 와 CaO 성분은 물과 접촉하면 아래와 같은 반응을 통해 알칼리도를 상승시킨다.



EDS 분석을 통해 복합매체의 산중화능 메카니즘은 감람석에 존재하는 MgO 와 CaO 성분에 의한 것으로 판단 할 수 있다.

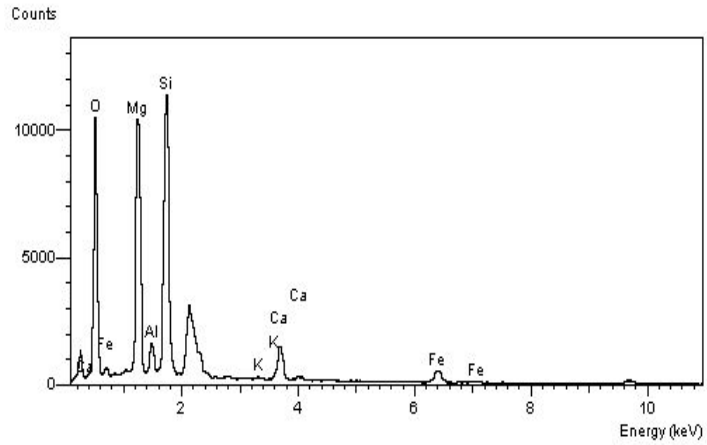


Fig. 26. EDS of multi media.

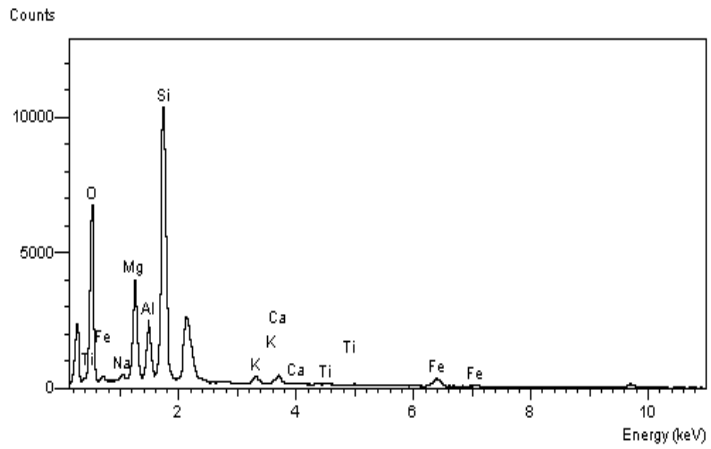


Fig. 27. EDS of leached multi media by distilled water.

2. 회분식 흡착속도 실험

Fig. 28은 컬럼식으로 제작된 반응기에 복합매체를 32% 충전하여 증류수와 AMD를 각각 20ml/min으로 주입하면서 7일 동안 시간에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. 유입 pH 3.07의 AMD가 접촉시간 5시간이후부터 pH 6.23을 나타내었으며, 증류수를 통과시킨 경우는 2시간 접촉 후 7.24의 중성을 나타내었으나, 48시간 이후 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 AMD보다는 지속적인 유지를 하는 것으로 나타났다. AMD가 통과된 컬럼의 pH 변화는 증류수를 통과시킨 경우보다 초기에는 변화폭이 크게 나타났으나, 36시간 이후부터는 변화량이 감소하면서 96시간 이후에는 큰 폭으로 감소하였다. 이는 주입액의 산도와 복합매체의 산중화능과 상관성이 있는 것으로 판단된다.

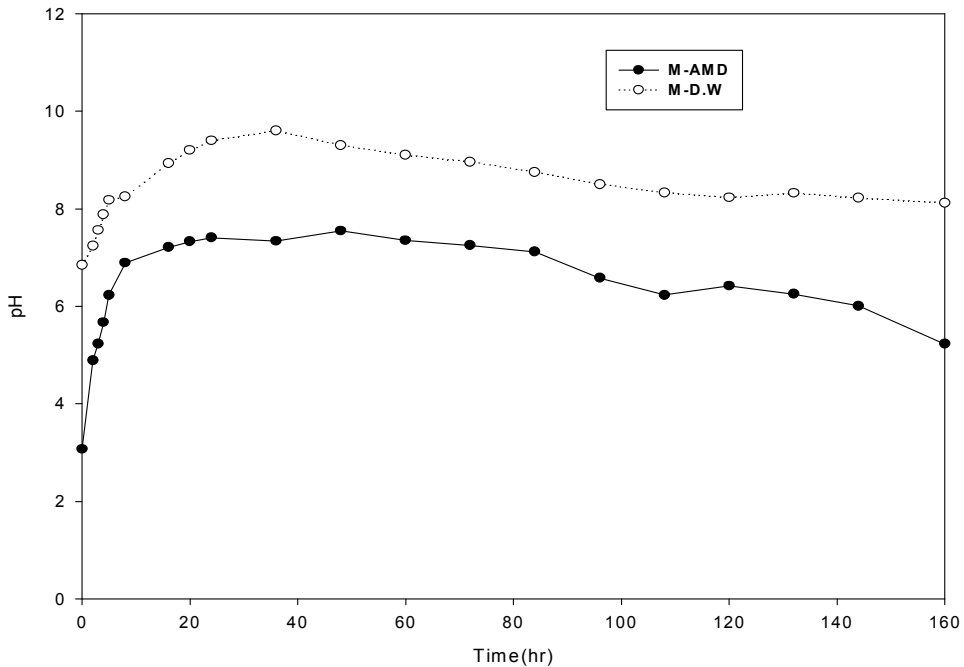


Fig. 28. Variation of concentration of pH with the sorption batch experiments.

Fig. 29는 접촉시간에 따른 철의 농도변화로 유입농도 22.6mg/L가 접촉시간 1, 2, 3, 4 및 10 시간에 7.0, 4.8, 3.0, 1.0 및 0.05 mg/L를 각각 나타내었다. 접촉시간 4시간이후에는 제거율 95%이상으로, 중화 및 흡착이 거의 완료되는 것으로 판단하여 연속실험의 접촉시간을 4시간으로 정하였다. 그러나 지속적으로 제거율이 높아지는 것으로 나타나 AMD에 포함된 유기물질 및 금속이온성분이 표면에서의 중화작용만이 아닌 지속적인 양이온의 교환 및 흡착작용이 일어나고 있는 것으로 판단된다.

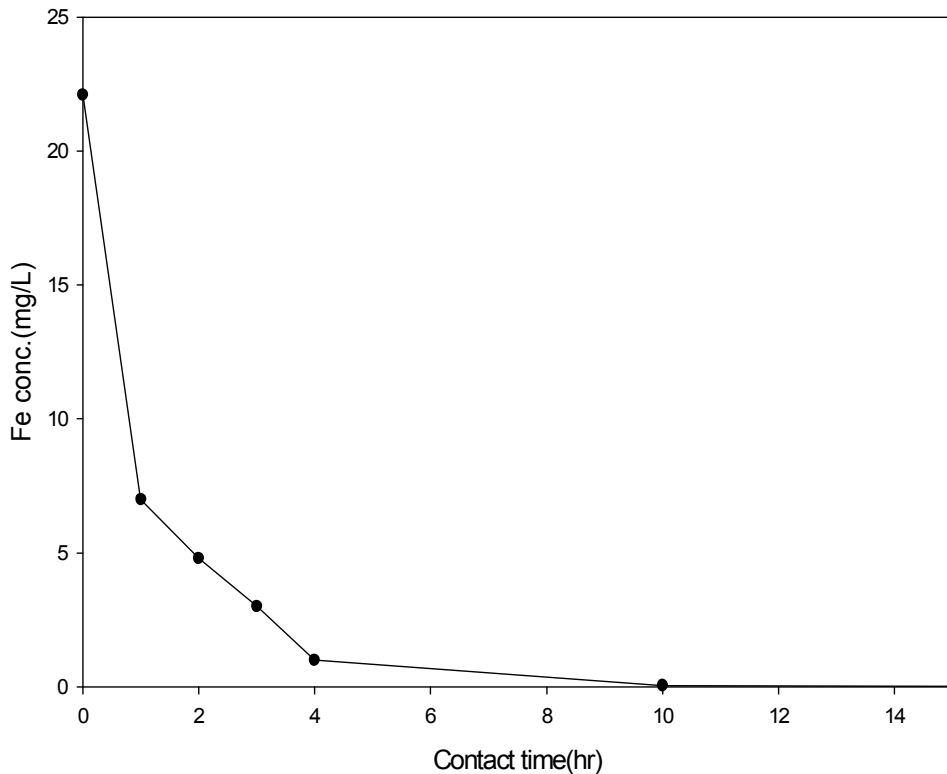


Fig. 29. Variation of concentration of Fe^T with the sorption batch experiments.

Fig. 31은 BED volum이 0.32인 상태에서의 파과점을 얻기 위해 접촉시간 4시간 (40ml/ℓ)으로 실험을 한 결과이다. 300시간에 5.8mg/ℓ로 제거율 75.8%를 나타내었다. 이 때의 복합매체 g당 철 제거량은 15.84mg 으로 계산되었다.

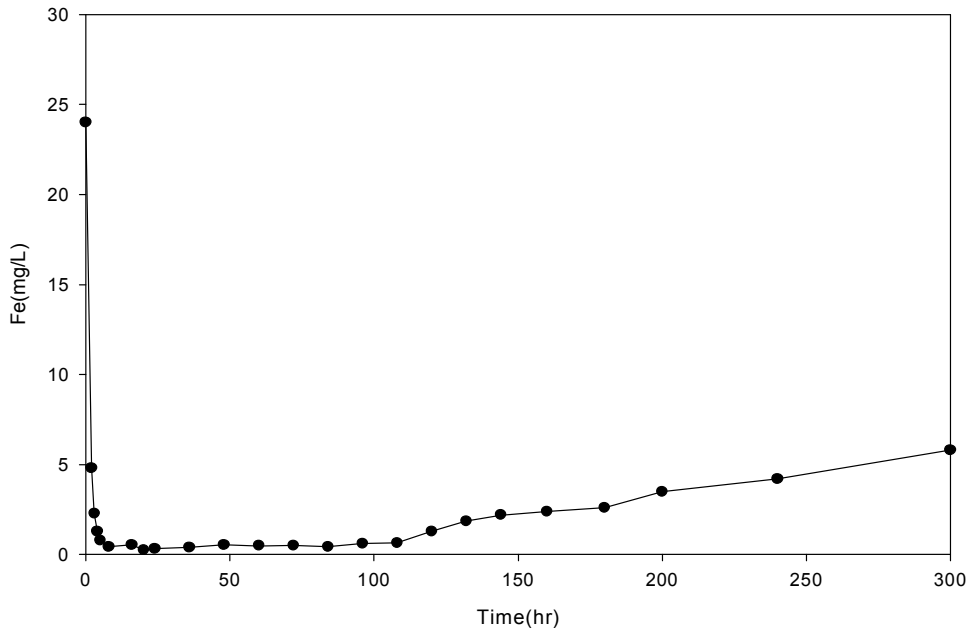


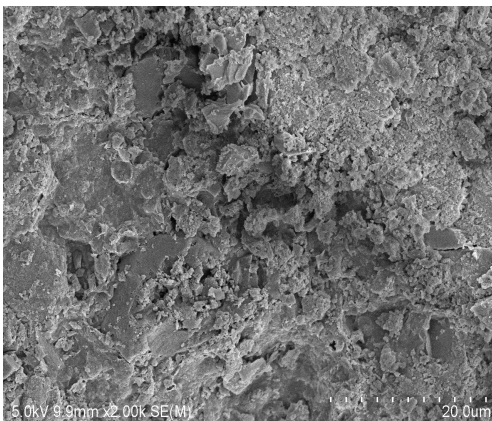
Fig. 31. Variation of concentration of Fe^T with the sorption batch experiments.

Fig. 31은 복합매체중의 감람석의 효과로 pH가 7.2이상을 유지하며 생성된 침전물이 생성되어 흡착제 표면을 덮어 접촉면을 감소시키는 것을 보여주고 있다. AMD 처리의 가장 큰 걸림돌은 중화에 의해 생성된 침전물의 신속한 배출이다. 실험초기에는 하향류식으로 접촉시켰으나, 침전물의 생성이 상층에서부터 일어나 유입되는 AMD의 접촉율이 떨어지면서 pH가 내려가는 것이 관찰되었다. pH 저하를 막기 위해 폐수유입을 상향류식으로 바꾸어 침전물이 하단부터 생성되어 중력에 의해 슬러지 처리부분으로 내려오도록 반응흐름을 전환하였다.

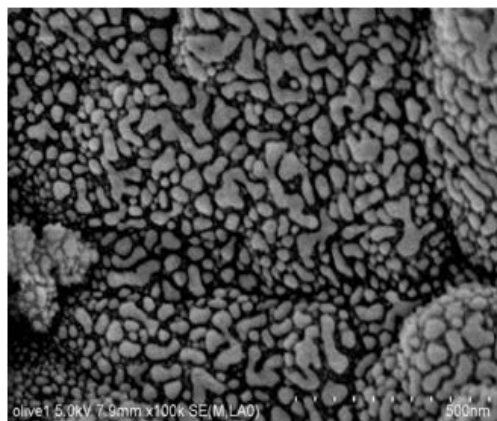


Fig. 31. Photograph of produced precipitation by neutralization.

Fig. 32의 (a)는 복합매체가 AMD를 접촉하기전의 표면상태의 이미지로 거친 면과 미세세공을 볼 수 있으며, (b)는 복합매체에 AMD를 통과시켜 생성된 철수산화물이 부착된 복합매체의 표면을 SEM으로 촬영하여 나타낸 이미지이다. 복합매체의 표면이 철수산화물로 덮여져 AMD와의 접촉효율이 떨어질 것이 예측 된다.



(a) Surface of multi media



(b) generated iron hydroxide

Fig. 32. SEM images of multi media and generated iron hydroxide.

Fig. 33과 Fig. 34는 생성된 침전물을 건조하여 SEM/EDX에서 확인된 철수산화물의 SEM 이미지와 EDS 스펙트럼을 나타내었다. 철수산화물의 전형적인 이미지를 보여주고 있으며, EDS를 살펴보면 Fe^T 의 피크가 높이 올라와 반응 후의 매체의 표면에 생성되어 있는 철수산화물을 확인할 수 있었다.

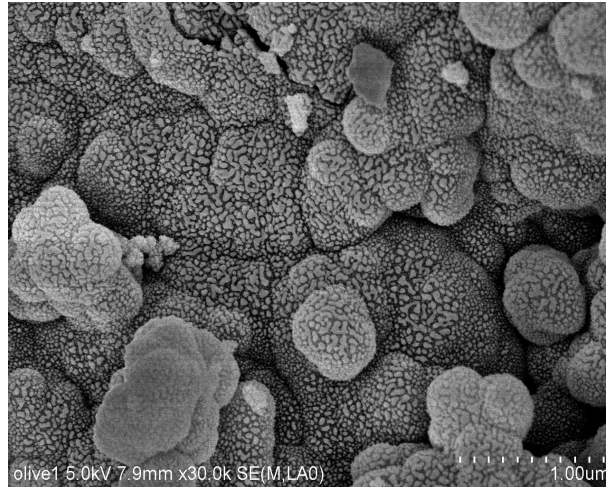
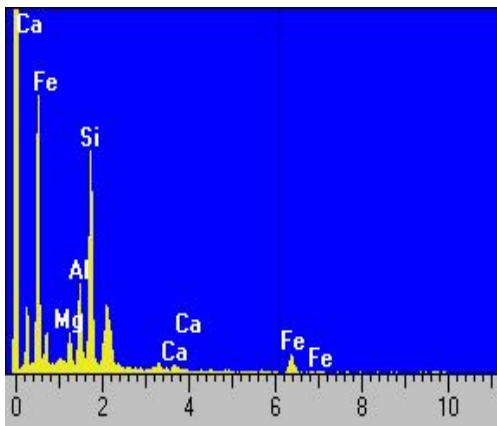


Fig. 33. SEM images and EDS of generated iron hydroxide.



Element	Element %
Mg^{2+}	6.55
Al^{3+}	15.84
1. Si^{4+}	49.64
Ca^{2+}	2.48
Fe^T	25.49
Total	100.00

Fig. 34. EDS of generated iron hydroxide.

3. 연속처리 시스템운전에 의한 중화 및 중금속 제거효율

a. pH 변화

Fig. 35는 컬럼식으로 제작된 반응기에 복합매체를 32% 충전하여 증류수와 AMD를 각각 20ml/min으로 주입하면서 7일 동안 시간에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. 유입 pH 3.07의 AMD가 접촉시간 5시간이후부터 pH 6.23을 나타내었으며, 증류수를 통과시킨 경우는 2시간 접촉 후 7.24의 중성을 나타내었으나, 48시간 이후 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 AMD보다는 지속적인 유지를 하는 것으로 나타났다. AMD가 통과된 컬럼의 pH 변화는 증류수를 통과시킨 경우보다 초기에는 변화폭이 크게 나타났으나, 36시간 이후부터는 변화량이 감소하면서 96시간 이후에는 큰 폭으로 감소하였다. 이는 주입액의 산도와 복합매체의 산중화능과 상관성이 있는 것으로 판단된다.

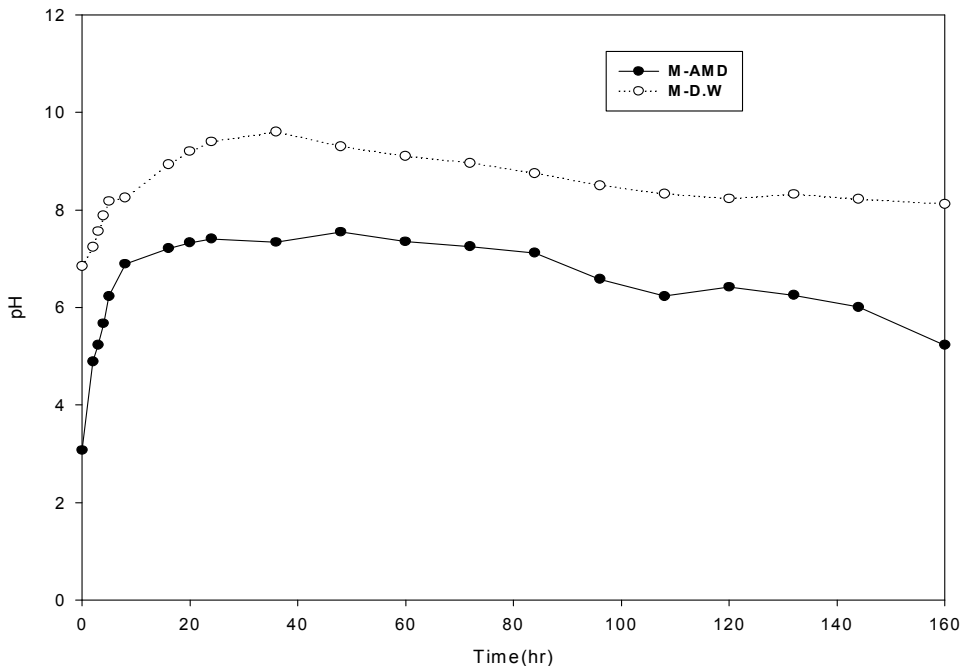


Fig. 35. Variation of concentration of pH with the sorption batch experiments.

b. 철의 제거

Fig. 36은 연속처리시스템을 70일 동안 운전한 결과를 나타낸 것이다. 철 유입 농도 22~40 mg/L 로 평균 19.69mg/L로 유입되었으며, 유출농도는 0.24~2.65mg/L로 평균 유출 농도 0.91mg/L로 제거율이 85.44~98.3%까지 높은 제거율을 보였으며, 10mg/L 로 규정된 오염물질배출허용기준을 만족하였다.

pH 3.2의 AMD를 운전기간동안 pH 7.2정도를 유지하며 중화에 의한 중금속 침전물의 생성을 보였다. 철수산화물의 형성은 pH와 밀접한관계가 있는 것으로 알려져 있으나 시간이 경과함에 따라 pH 증가폭이 둔화되며 pH 6.5까지도 낮아졌음에도 철의 제거효율은 지속적으로 유지되어 철수산화물등 침전물의 표면에서 일어나는 흡착 및 공침의 기작이 일어나는 것으로 예측 된다. 문헌에 의하면 유기화합물에 의한 흡착도 중금속을 제거하는 것으로 보고되었으며(Macher and Wilderman, 1992), 이러한 결과는 실험실에서 AMD를 인위적으로 조제하여 실험한 경우에는 설명 될 수 없는 현상이다. 즉 pH가 낮아지면 중금속 제거율도 떨어져야 하지만 실제 폐광 산부근에서 유입되는 부식산 즉 휴믹산이나 펄빅산이 침철석의 표면에 흡착되면 영전하(zero point charge, ZPC)가 감소하게 되어 금속양이온의 흡착이 가능하게 된다(Schwertmann and Taylor, 1989)는 것이다.

침전은 철뿐만 아니라 다양한 중금속도 함께 일어나며, 또한 중금속이 침전물에 흡착하기도 한다. 금속이온의 이동성은 잠재적으로 미립자 혹은 콜로이드 형성을 통해 물속에서 안정화되거나 분산되는 현상과 침전 및 침전물에 흡착되는 것으로 보고(Dinelli et al., 2001; Munka et al., 2002)되었다.

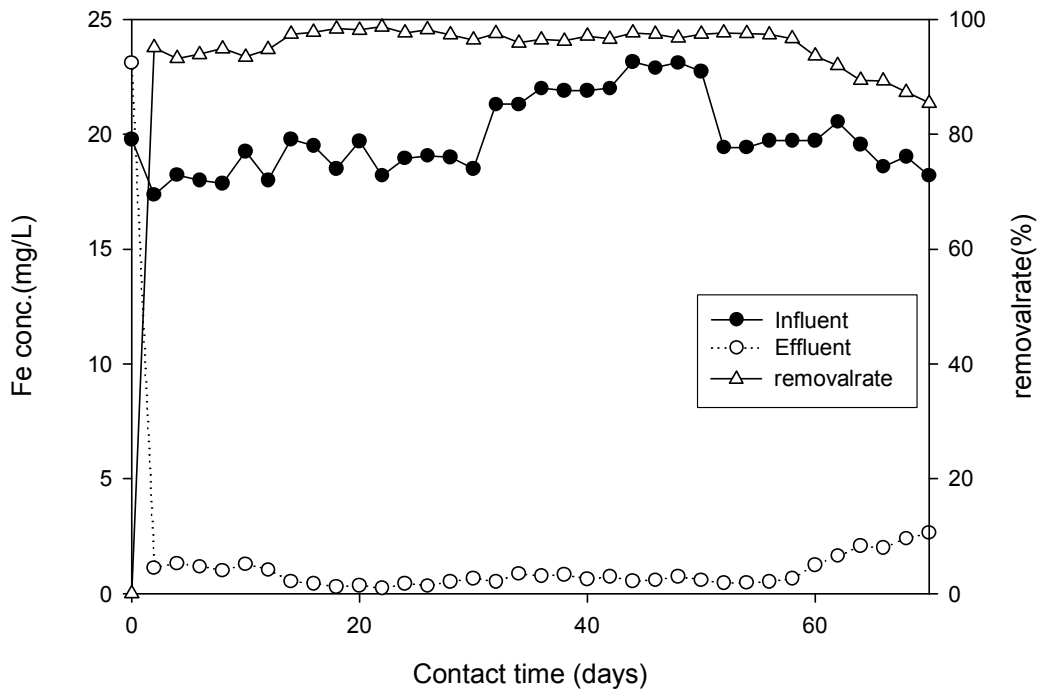


Fig. 36. Concentration of residual Fe^{T} and removal rate.

Fig. 37의 pH 값이 변화되면서 Eh값을 측정한 결과를 Eh-pH diagram에 나타낸 것으로, pH 3에서는 Eh값이 +220mV 이상으로 나타났고, pH가 증가됨에 따라 Eh값이 낮아져 pH 7에서 Eh값이 0mV 이하인 것으로 측정되어 철(III)이온은 불용성 물질로 존재하는 pH 영역에서 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 안정하게 존재하는 것으로 예상된다. 즉 철(III)이온은 용액의 pH를 증가시키면 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeOH}_2^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 의 과정으로 변화되어 반응초기에는 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 이 안정한 상으로 존재할 것으로 예상할 수 있다.

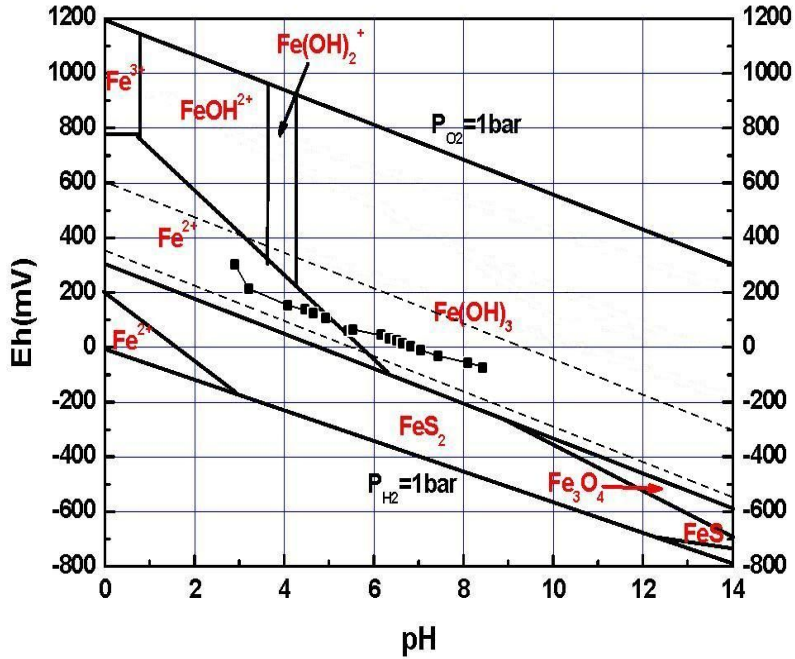
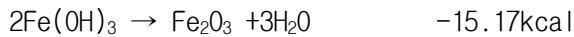


Fig. 37. Eh of the water containing iron compound formed with pH on generic iron Eh-pH diagram.

그러나 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 불안정한 물질이므로 분해되어 Fe_2O_3 와 Fe_3O_4 및 물과 수소로 아래와 같은 반응으로 변화될 것이다.



즉 이 반응의 Gibbs 자유에너지는 -15.17kcal 계산되기 때문에 불안정하여 충분한 시간 후에는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 더욱 안정한 Fe_2O_3 로 변화⁸⁰⁾될 것으로 추측한다. 그러나 수산화 철(III)(($\text{Fe}(\text{OH})_3$)이 순간적으로 없어지는 화합물은 아니기 때문에 충분한 시간이 경과된 후에 수산화 철(III)(($\text{Fe}(\text{OH})_3$)는 Hematite(Fe_2O_3)로 변화될 것이다. 실험기간동안 생성된 침전물을 XRD로 분석하여 이를 확인하였다.

Fig. 38과 39는 생성 침전물의 XRD분석결과를 나타낸 것으로 Hematite(Fe_2O_3)가 검출됨을 볼 수 있다. 이는 실험기간동안 수산화 철(III)($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 이 안정된 결정 질의 Hematite(Fe_2O_3)로 변화되어짐을 보여주고 있다.

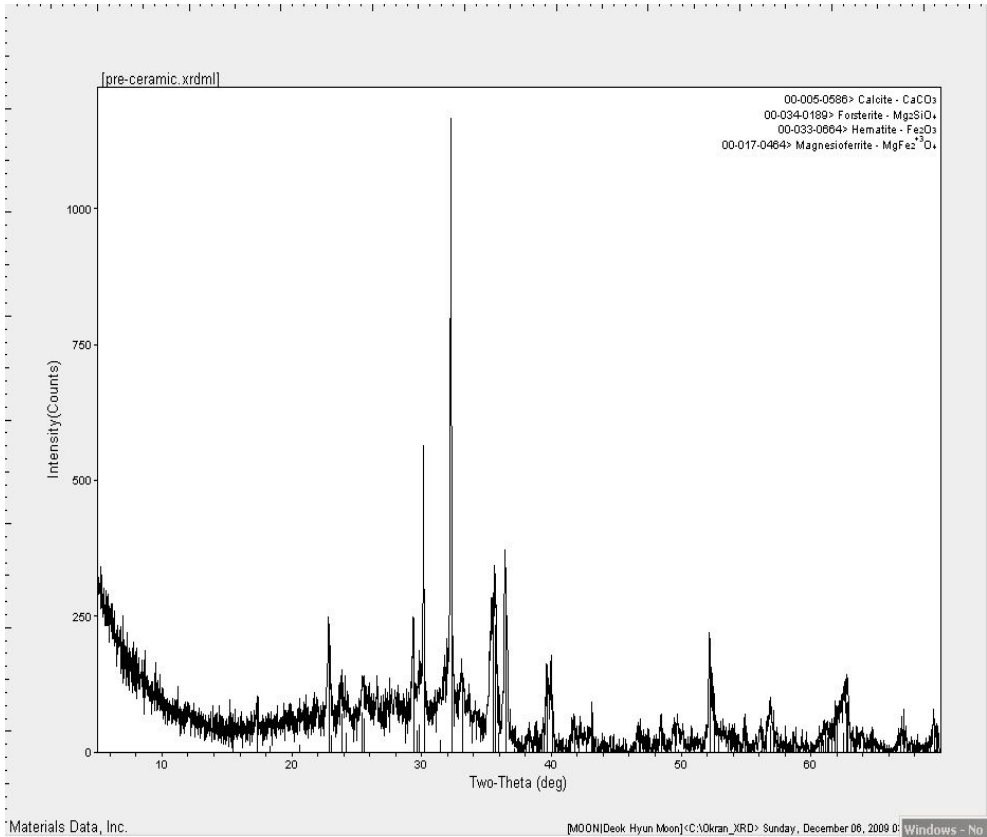


Fig. 38. X-ray diffraction patterns of the reaction products precipitated from suspension gel.

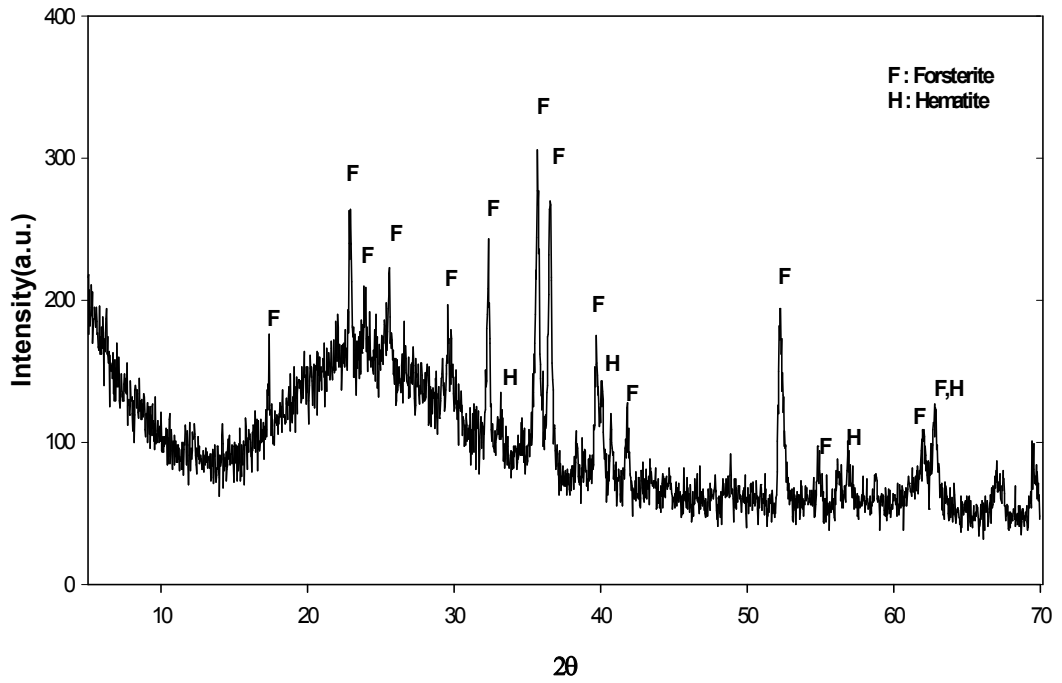


Fig. 39. XRD pattern of precipitation.

c. 알루미늄의 제거

Fig. 40에 운전기간동안 알루미늄의 유입수와 유출수 농도 및 제거율을 나타내었다. 알루미늄의 유입농도는 43~35mg/L로 평균 39.4mg/L이었으며, 유출농도는 0.3~ 2.4mg/L로 평균 유출 농도 0.9mg/L로 제거율이 93.1~99.4%까지 높은 제거율을 보였다. 철의 제거율보다 높은 제거율로 안정적인 제거율을 유지하였다.

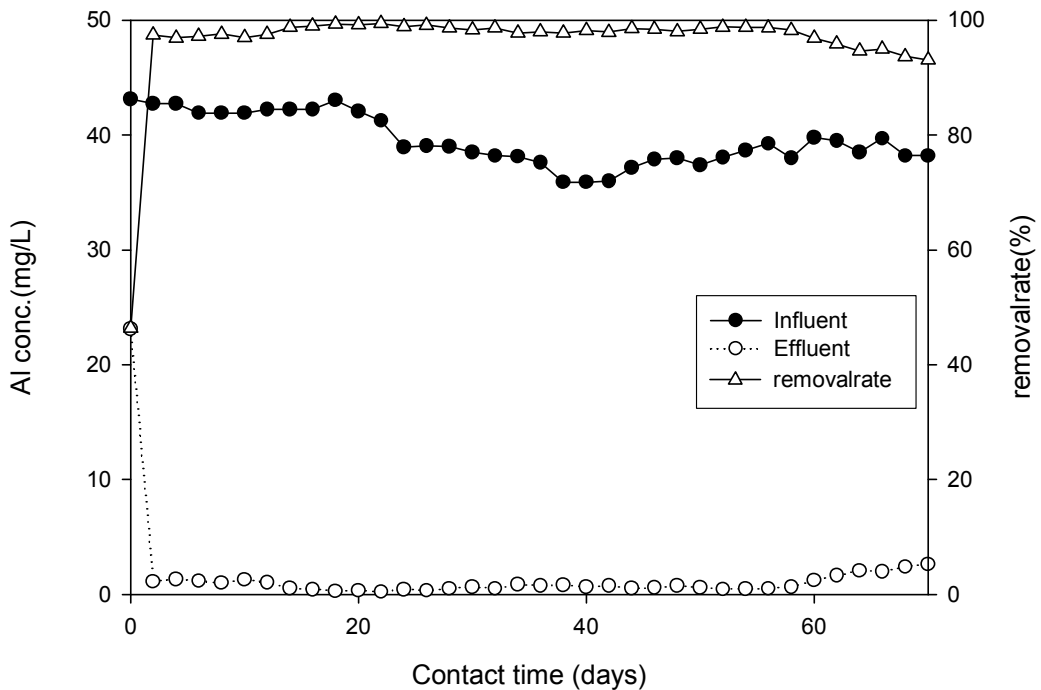


Fig. 40. Concentration of residual Fe and removal rate as a function of contact time.

Fig. 41은 알루미늄이 수용액상태에서 Al-O-H 시스템에서 Eh-pH에 의해 변하는 과정을 나타낸 diagram에 운전기간동안 값을 표시하여 알루미늄의 존재형태를 예측하였다. 운전기간동안 알루미늄은 Al(OH)₃의 형태로 안정적인 불용성화합물영역에 있음을 볼 수 있으며, Eh값에 영향을 받지 않고 단지 pH에 따라 농도에만 영향을 받아 Al(OH)₃가 생성됨을 알 수 있다. 알루미늄은 pH가 6이하로 감소하면 Al³⁺ 이온으로 존재하기 때문에 알루미늄 이온의 용해도가 증가되고 pH 9이상으로 증가하면 Al(OH)₄⁻이 증가되어 다시 용해되지만 6-9의 pH 범위에서는 용해도가 매우 낮은 Al(OH)₃로 존재하기 때문에 실험기간동안 pH가 6.8 ~ 8.2범위가 유지되어 알루미늄 농도는 1ppm이하로 유지되었다.

알루미늄은 자연계에서 하나의 전자가(+3)를 갖고 자연 pH의 영역에서 매우 낮은 용해도를 갖는다. 산성영역에서 편의상 Al³⁺의 형태로 표현하지만 실제로는 Al³⁺ 혹은 AlOH²⁺, Al(OH)²⁺로서 용해되어 존재한다. Fig. 38의 Eh-pH daigram을 살펴보면 용해된 알루미늄의 활동도가 10⁻⁴M 이었을 때 pH 3.7 ~11.3의 영역에서 알루미늄의 안정상은 Al(OH)₃이다. 그러나 pH 3.7이하에서는 Al³⁺ 혹은 AlOH²⁺, Al(OH)²⁺로서 존재하고 pH 11.3이상에서는 수용성의 AlO²⁻로 존재한다. 알루미늄의 농도가 10⁻⁶M으로 더 낮아지면 Al(OH)₃는 pH 4.4~7.3의 영역에서 존재하는 것으로 계산되어 알루미늄의 농도가 낮아짐에 따라 Al(OH)₃로 존재하는 pH 영역이 좁아짐을 알 수 있다.

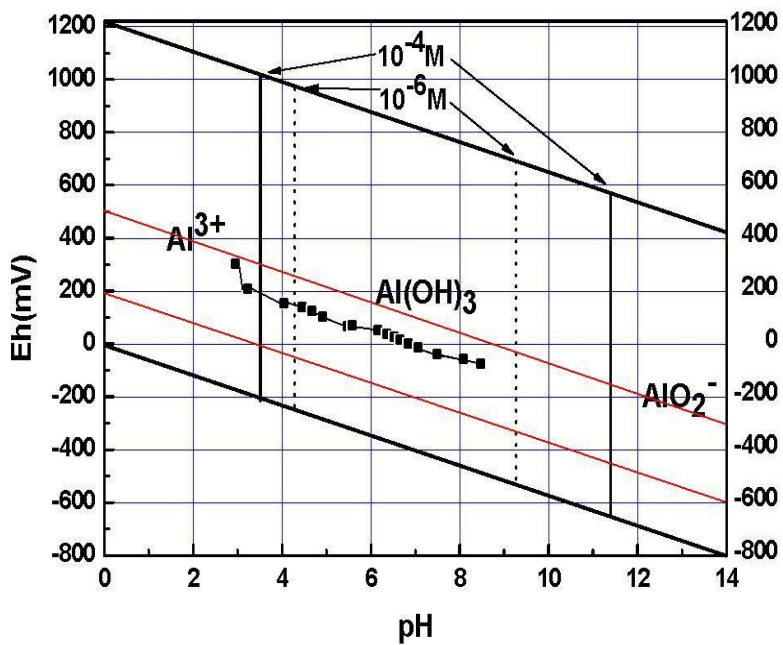


Fig. 41. Eh of the water containing aluminum compound formed as a function of pH on generic Eh-pH diagram for aluminum.

형성된 불용성의 알루미늄 화합물의 종류를 확인해보기 위해 알루미늄 침전을 X-선 회절분석기로 분석하였으나, 폭넓은 회절피크 값만을 보여 정확한 규명이 어려웠다. 이는 알루미늄 침전물인 $Al(OH)_3$ 은 비정질로 존재하는 것으로 결정물질을 찾아내는 XRD로는 정확한 분석은 어려워 EDS를 통해 분석하였다.

Fig. 42는 알루미늄에 의해 백화현상을 보이는 복합매체 표면의 SEM사진과 EDS를 통한 정량결과를 나타낸 것이다. 알루미늄의 피크가 높은 감도를 보이는 것을 볼 수 있었다.

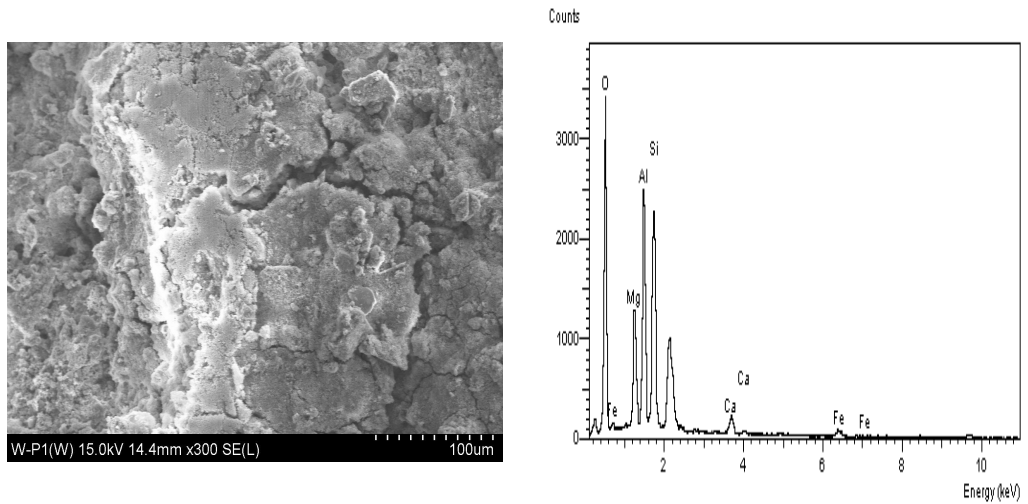


Fig. 42. SEM image and EDS of Al precipitation of multi media surface.

d. 망간의 제거

Fig. 43은 운전기간동안 망간의 유입수와 유출수 농도 및 제거율을 나타내었다. 망간의 유입농도는 4.22~5.39mg/L로 평균 4.87mg/L이었으며, 유출농도는 0.24~2.3mg/L이며, 평균 제거율은 81.47%로 철이나 알루미늄의 제거율보다 낮은 제거율을 유지하였다. 이는 운전기간동안의 pH와 관계가 있는 것으로 Fig.40의 Eh-pH diagram 을 통해 설명 할 수 있다.

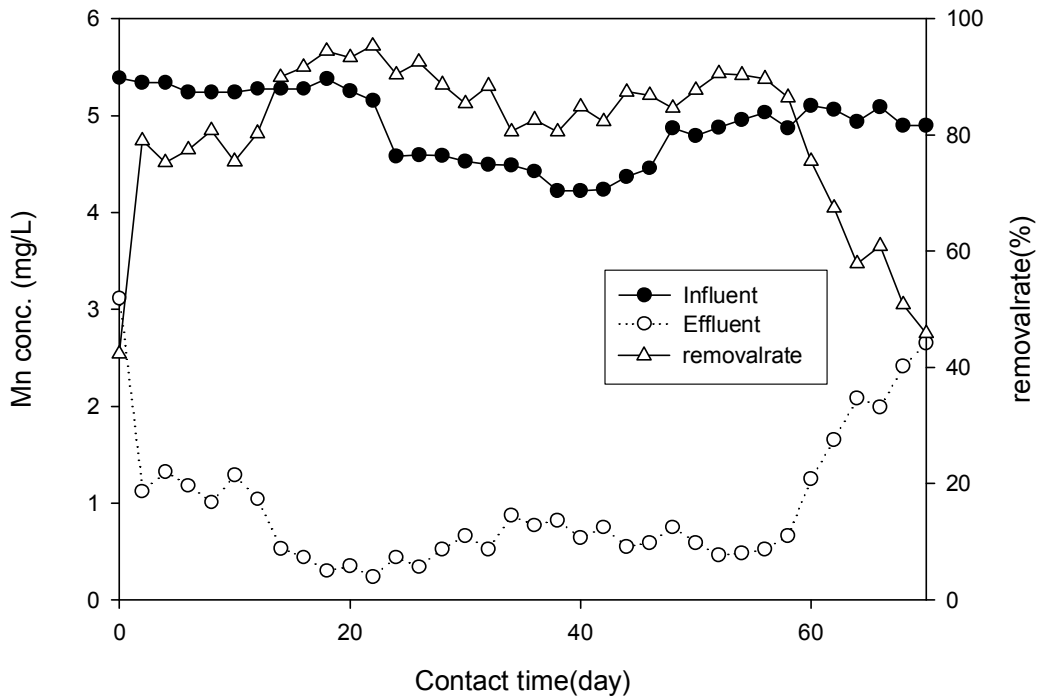


Fig. 43. Concentration of residual Fe^T and removal rate as a function of contact time.

Fig. 44를 보면 운전기간동안 pH는 최고 8.2정도로 유지되어, 낮은 Eh에서 pH가 9.2이상은 유지되었을 때 망간이 산화되어 $MnCO_2$, $Mn(OH)_2$ 및 $Mn(OH)_2$ 의 불용성물질로 변화되고, pH가 8미만일 때는 거의 산화되지 못하고 이온형태로 존재하여 침전물을 형성하지 못하였기 때문으로 판단된다. 망간의 산화를 유도하기 위한 pH상승을 하지 않은 이유는 망간의 유입도 농도가 오염물질배출허용기준 10mg/L 보다 낮았고, 공침에 의한 유출수의 농도가 청정지역기준인 2mg/L 보다 낮게 유지되어, 경제성 측면에서 복합매체량의 주입률을 높이지 않고 pH를 오염물질배출허용기준으로 유지하였다. 또한 pH 9.2이 이상을 유지하게 되면 유출수의 pH를 재조정하기 위한 조절제의 주입이 불가피하여 약품투입비가 소요되는 유지관리비를 고려하여 망간의 불용성화합물의 유도를 위한 pH 상승은 하지 않았다.

그럼에도 불구하고 평균 제거율이 82%를 유지한 이유는 수산화물침전물에 공침되어 제거된 것으로 보여지며, 공침에 의존하여 제거율이 변화가 크고 낮은 것으로 판단된다. 정등은 AMD에 존재하는 다양한 미량원소들의 제거는 철과 알루미늄 수산화물 침전에 공침되면서 제거가 되는 것으로 두 가지 수산화물이 중요한 역할을 한다고 보고하였다. Fe^{3+} 및 Al^{3+} 가 수산화물로 침전 될 때 이 침전물은 풀처럼 매우 점착성이 강하며, 더욱이 이 두 금속수산화물표면에 다른 금속을 흡착할 수 있는 능력이 있어 공침에 의한 효과로 판단한다. 즉 산화 및 침전작용이 일어나게 되면 이 침전물들에 의해 기타 금속 제거의 효과까지 얻을 수 있음을 의미한다. 기본적으로 산수화물의 표면은 약산처럼 작용하며, 수소이온이 표면에 몰려있어 음전하처럼 작용하여 양전하의 금속이온들이 그 주위에 몰려들게 되어 공침을 유도하여 제거하게 된다.

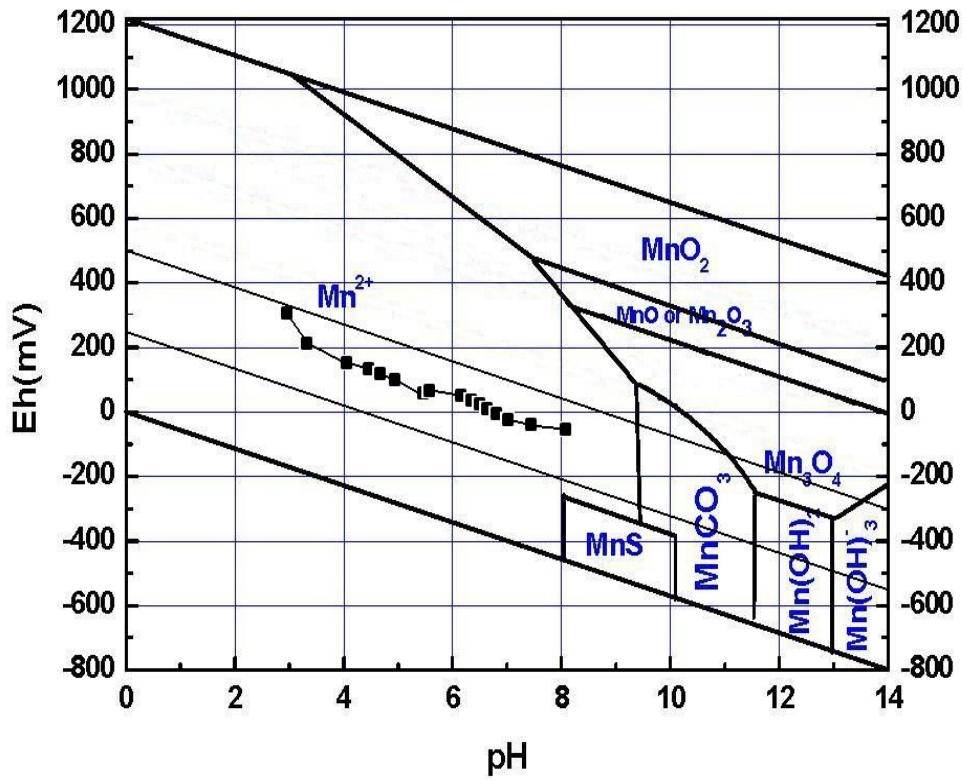


Fig. 44. Eh of the water containing manganese compound formed with pH on generic Eh-pH diagram for manganese.

4. 복합매체의 중금속 제거 메커니즘

본 연구의 중금속처리의 메커니즘은 침전(Precipitation), 공침(co-precipitation) 및 흡착(sorption)이다. 철과 알루미늄은 처리중금속과 복합매체가 반응을 통해 불용성고형물이 되어 수중의 유해 금속이온을 불용화 시켜 침전(Precipitation)에 의해 제거 하였으며, 망간은 형성된 불용성고형물에 공침과 복합매체에 흡착되어 제거되는 것으로 판단된다.

또한 복합매체는 어느 형태로든 성형이 가능하기 때문에 국내에서 경제성측면과 부지의 어려움 때문에 가장 선호되어 운영되는 소택지에 적용이 가능한 장점이 있다. 소택지에 매립형태로 넣어둔 석회석을 대체하여 넣을 수 있으며, 매체를 블록의 형태로 변형하여 배출수의 유수주변과 소택지 유입부 및 소택지에서 배출되는 유출수가 흘러가는 부분에 포설하여, 자연정화시설에서 미처리된 중금속 및 황산염 제거에 효율을 높일 수 있다. 또한 강우에 의한 유입유량 증가에 따른 산도 및 중금속 부하변동에 의한 자연정화시설의 단점을 보완할 수 있을 것으로 사료된다. 경제성 때문에 석회석이나 패각등을 중화제로 재활용하면서 자연정화를 하고자 하는 관점도 좋은 시각이지만, 처리시간과 유입수량변동의 대응에 문제점 및 다량의 슬러지 발생에 따른 소택지의 수명이 짧아지는 것을 고려한다면 중화와 흡착 및 이온교환을 이용하는 복합매체에 의한 AMD 처리가 유용한 시스템이다.

V. 결 론

복합매체를 이용한 AMD를 처리한 결과는 다음과 같다.

1. AMD pH는 평균 3.2로 강한 산성이었으며 수은, 카드뮴, 크롬의 유해 중금속은 모두 검출되지 않아, 일반적인 금속광산의 중금속함량 보다는 매우 낮았다.

2. 복합매체는 감람석+제올라이트+활성탄을 3:2:1의 무게비로 혼합하여 700~750°C로 소성·가공하여 제조하였다.

3. 복합매체를 이용한 중화·흡착시스템 운전조건은 접촉시간 4시간, 매체 충진율 32%, 70일 동안 운전한 결과 pH 3.2의 AMD가 pH 7.2정도를 유지하며, 중화에 의한 중금속 침전물 생성을 보여, AMD의 처리를 위한 중화제로 사용이 입증되었다.

4. 알칼리 용출 누적 총 알칼리도를 복합매체량으로 나눈 복합매체 단위 g당 발생 총 알칼리도를 복합매체의 화학적 지표인 ANP unit (ppm as CaCO₃/g)으로 도출하였다. 다양한 투입 복합매체량 대비산정 ANP는 20.05~22.1 범위의 값을 보였다. 산정된 복합매체 ANP(평균 21.08 ppm as CaCO₃/g) 당량 계산을 통해서 CaO 단위로 환산하면, 복합매체 1g에서 CaO 11.8ppm이 발생한 것으로 계산된다.

5. 회분식 실험조건 BED volum 0.32, 접촉시간 4시간으로 실험한 결과 300시간에 5.8mg/ℓ로 제거율 75.8%를 나타내었으며, 이 때의 복합매체 g당 철 제거량은 15.84mg 으로 계산되었다.

6. 철 유입농도 22~40 mg/L 로 평균 19.69mg/L로 유입되었으며, 유출농도는 0.24~2.65mg/L로 평균 유출 농도 0.91mg/L로 제거율이 85.44~98.3%까지 높은 제거율을 보였으며, 10mg/L 로 규정된 오염물질배출허용기준을 만족하였다.

철(III)이온은 불용성 물질로 존재하는 pH 영역에서 Fe(OH)₃로 안정하게 존재하는 것으로 예상되었으나, XRD분석결과 더욱 안정한 불용성물질인 Fe₂O₃(헤마타이트)

트)형태로 존재하였다.

7. 알루미늄의 유입수와 유출수 농도 및 제거율을 나타내었다. 알루미늄의 유입 농도는 43~35mg/L로 평균 39.4mg/L이었으며, 유출농도는 0.3~ 2.4mg/L로 평균 유출 농도 0.9mg/L로 제거율이 93.1~99.4%까지 높은 제거율을 보였다. 철의 제거율 보다 높은 제거율로 안정적인 제거율을 유지하였다.

알루미늄은 $Al(OH)_3$ 의 형태로 안정적인 불용성화합물영역에 있었으며, Eh값에 영향을 받지 않고 단지 pH에 따라 농도에만 영향을 받아 $Al(OH)_3$ 가 생성됨을 알 수 있다.

8. 망간의 유입농도는 4.22~5.39mg/L로 평균 4.87mg/L이었으며, 유출농도는 0.24 ~ 2.3mg/L이며, 평균 제거율은 81.47%로 철이나 알루미늄의 제거율보다 낮은 제거율을 유지하였다. 망간은 낮은 Eh에서 pH가 9.2이상이 유지되지 않아 불용성 물질로 변화되지 못하고 이온형태로 존재하여 침전물을 형성하지 못하였기 때문으로 판단된다.

9. 중금속처리의 메커니즘은 침전(precipitation), 공침(co-precipitation) 및 흡착(sorption)으로 철과 알루미늄은 처리중금속과 복합매체가 반응을 통해 불용성고형물이 되어 수중의 유해 금속이온을 불용화 시켜 침전(precipitation)에 의해 제거 하였으며, 망간은 형성된 불용성고형물에 공침과 복합매체에 흡착되어 제거된 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Sato, M., 1960, Oxidation of sulfide ore bodies I. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25°C, *Economic Geology*, Vol. 55, pp. 1202-123
2. Beck, J. V., 1960, A ferrous-iron-oxidizing bacterium. I. Isolation and some general physiological characteristics, *J. Bacteriology*, Vol. 79, p. 502-509
3. Johnson C.A., 1986, The regulations of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: The adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxide, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, Vol. 50, No. 11, p. 2433-2443
4. Foos, A., 1997, Geochemical modeling of coal mine drainage, Summit County, Ohio, *Environmental Geology*, Vol. 31, pp. 205-210
5. McKnight, D.M. and Bencala, K.E., 1989, Reactive iron transport in an acidic mountain stream in Summit County, Colorado: A hydrologic perspective, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 53, pp. 2225-2234
6. Boulton, S., Collins, D.N., White, K.N. and Curtis, C.D., 1994, Metal transport in a stream polluted by acid mine drainage- The Afon Goch, Anglesey UK, *Environmental Pollution*, Vol. 84, pp. 279-284
7. Robbins, E.L., Cravotta III, C.A., Savelle, C.E. and Nord Jr., G.L., 1999, Hydrobiogeochemical interactions in 'anoxic' limestone drains for neutralization of acidic mine drainage, *FUEL*, Vol. 78, pp. 259-170
8. Nairn, R.W. and Mercer, M.N., 2000, Alkalinity generation and metals retention in a successive alkalinity producing system, *Mine Water and the Environment*, Vol. 19, pp. 124-133
9. Eger, P. and Wagner, J., 2003, Wetland treatment systems- How long will they really work?, *Sudbury 2003 Mining and the Environment*, Sudbury, Ontario,

Canada, 14p.

10. 이춘택, 1984, 산성광내배수가 자연환경에 미치는 영향과 그 처리시설의 설계, 한양대학교 석사학위논문, 37p.
11. 홍성규, 1986, 태백지역 산성광내수 현상파악 기초조사, 한양대학교 석사학위논문, 29p.
12. 정영욱, Ian Thornton, 1994, 강원도 상동지역 옥동천의 광산산성수 및 하상 퇴적물의 중금속오염, 자원환경지질, Vol.27, No.1, pp.101-113
13. 민정식, 권광수, 조원재, 홍영국, 홍성규, 정영욱, 1995, 폐광에 따른 광산지역 환경개선 연구(폐수, 폐석), 석탄합리화사업단 기술총서 95-02, 268p.
14. 허봉, 유재영, 1998, 강원도 강릉시 강동면에 분포하는 폐탄광으로부터의 배수에 의한 임곡천 및 동해의 오염, 지하수환경, Vol.5, No.1, pp.44-55
15. 정영욱, 홍영국, 민정식, 홍성규, 1994, 국내 폐탄광 주변 산성폐수의 환경지구화학적 특징 및 대책, 한국자원공학회 제63차 학술발표회 논문집, pp.143-202
16. 최인규, 1995, 강원도 도계 일대의 탄광폐기물이 하천의 수질에 미치는 영향에 대한 지구화학적 연구, 강원대학교 석사학위논문, 118p.
17. 지상우, 1996, 영동탄광 부근 수계에서의 중금속의 존재형태와 흡착, 한양대학교 석사학위논문, 84p.
18. 최정찬, West T.R., 1994, 광산산성수 처리를 위한 인산염 자갈의 침전제로서의 역할 평가, 지하수환경, Vol.1 No.1, pp.16-22
19. 류경근, 이상훈, 안종만, 박재구, 1996, 석회석을 이용한 산성폐수의 중화처리에 관한 연구, 한국자원공학회지, Vol.33, pp.226-232
20. 임채현, 1997, 산성광산배수내 중금속 및 황산염의 동시제거를 위한 생물학적 처리에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문, 68p.
21. 황지호, 1998, 도계탄광 부근 산성광산배수의 환경지구화학적 특성과 처리에 대한 연구, 서울대학교 공학박사학위논문, 103p.
22. 김주용, 서울대학교 자원공학과 박사학위 논문, 산성광산배수에 의한 강릉

- 탄천 임곡천 일대의 수계오염과 처리에 관한연구 pp. 144~160 , 1998
23. 권순동 , 한양대학교 자원공학과 석사학위 논문 , 제강슬래그를 이용한 산성 광산배수의 처리에 관한 연구 pp. 9~16 , 1999
 24. 한진규, 2000, 산성광산배수의 처리를 위한 Anoxic Limestone Drain의 수명에 대한 연구, 한양대학교 석사학위논문, 35p.
 25. 정영욱, 민정식, 이현주, 권광수, 1997, 벃짚 및 우분을 이용한 산성광산배수 정화, 한국지하수환경회지, Vol.4, No.3, pp.116-121
 26. 김경호, 나현준, 이성택, 1997, 산성 광산 폐수 처리용 생물반응기에 사용되는 유기물의 연구, 한국토양환경학회지 Vol.2, No.1pp. 45-50
 27. 성낙창, 강헌찬, 임재명, 김정권, 1997, 폐탄광 폐수의 자연정화식처리의 효율증진과 성능향상을 위한 연구, 기술총서 97-04,289p.
 28. 지상우, 한양대학교, 박사학위 논문 2004 국내 산성광산배수 자연정화시설의 분석과 갭내 황산염 환원시설 모형실험연구
 29. Marshall, L., Management of Sulfidic Mine Wastes and Acid Drainage Australian Centers for Mining Environmental Research , 1999
 30. Stumm, W., Morgan, J.J., 1996, Aquatic Chemistry, 3rd ed. John Wiley & Sons Inc, New York.
 31. Singer, P.C., and Stumm, W.W., 1970. Acid mine drainage: the rate determining step. ScienceVol. 167, pp. 1121-1123
 32. Elliott, P., Ragusa, S., Catcheside, D., Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage Vol. 32 , pp.3724~3730 , Water Research , 1998
 33. Harris , M. A., Ragusa, S., Bioremediation of acid mine drainage using decomposable plant material in a constant flow bioreactor Vol. 40 , pp. 1192~1204 , Environ. Geology , 2001
 34. 폐광에 따른 광산지역 환경 개선 연구(폐수, 폐석) 석탄합리화사업단 , 기술

총서 95-02 , 1995

35. 폐광산지역의 환경보존 및 활용방안, 제 12회 공동학술강연회 논문집 대한지질학회, 1998
36. Watzlaf G.R. and Hyman D.M., 1995, Limitations of passive systems for the treatment of mine drainage, 17th Conference of the national abandoned mine land program, French Lick, Indiana, October pp. 15-19
37. 심연식, 지원현, 장민, "산성광산배수 소멸 예측분석", 광해방지기술 Vol. 2, No. 1(2008) pp. 74-90.
38. 김학명, 이상호, 탁성제, 한재석 공역, 1992, 지하수오염론, 동화기술.
39. PIRAMID in P.L. Younger and L.C. Batty(eds), 2003, Final report to the European Commission.
40. Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R. and Hellier, W., 1998, Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage, The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University.
41. Michaud , L. H. , Selective Spoil Placement for the Prevention of Acid Mine Drainage , Vol. 47 , pp. 272 ~275 , Mining Engineering , 1995
42. Gazea, B., Adam, K. and Kontopoulos, A. (1996) A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. Miner. Eng., v. 9, p. 23-42.
43. Taylor, J and Waters, J., 2003, Treating AMD -how, when, where and why, Mining Environmental Management, A mining Journal Publication, pp.6-9
44. Sengupta, M., 1993, Environmental impacts of mining : monitoring, restoration and control, Lewispublishers, 494p.
45. Dietz, J. M. and Dempsey, B. A., 2001, Treatment of mine drainage using recirculated iron oxides in a complete mix reactor, Presented atthe 2001 Nationa lAssociation of Abandoned Mine Lands Annual Conference, Athens,

Ohio, USA, 14p.

46. 심연식, 2002, 폐탄광 갱내수 정화사업 추진 현황과 대책, 2002 광해방지 정책 및 기술 심포지움, 한국지질자원연구원, pp.99-108
47. 정영욱, 강상수, 2003, 고밀도 슬러지법(HDS)에 의한 광산배수처리시험, 한국 지하수토양환경학회 추계학술발표회 논문집, pp.192-195
48. Rao, S. R., N. Kuyucak, T. Sheremata, M.Leroux, J.A.Finch, andWheeland, K.G.,1994. Prospect of metal recovery/ recycle from acid mine drainage. p.223-232. In: Proceedings, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, April24-29, 1994, USDI, Bureau of Mines SP 06B-94, Pittsburgh, PA.
49. Sandström, A. and Mattsson, E., 2001, Bacterial ferrous iron oxidation of acid mine drainage as pre-treatment for subsequent metal recovery, Int.J. Miner. Procss, Vol.62, pp.309-320
50. Polat, M. , Guler, E. , Akar, G. , Mordogan, H. , Ipekoglu, U. , , Neutralization of Acid Mine Drainage by Turkish Lignitic Fly Ashes : Role of Organic Additives in the Fixation of Toxic Elements Vol. 77 , pp. 836~843 , Journal of Chem. Technol Biotechnol. , 2002
51. Mills, A. L. , Bells , P. E. , Herlithy , A. T. , , Microbes sediments and Acidified Water : The Importance of Biological Buffering In: Roa (ed) Acid stress and Aquatic Microbial Interactions pp.1~19 , CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1989
52. Hedin, R. S. , Watzlaf , G. R. , Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference , The Effects of Anoxic Limestone Drains on Mine Water Chemistry pp. 185~194 , Pittsburgh, PA , 1994
53. Laneoutte, K. H. , , Heavy Metal Removal Chemical Engineering Vol. 22 , pp.73~80 , 1977

54. Rao, S. R. , Finch , J. A. , Kuyucak , , Ferrous-ferric Oxidation in Acidic Mineral Process Effluents : Comparision of Methos Minerals Engineering Vol. 8 , pp. 905~911 , 1995
55. 휴 · 폐금속광산 지역의 오염관리대책 pp. 203~205 , 한국환경기술개발연구원 , 1994
56. 민정신, 정영욱, 이현주, 이동남(1996), 광산지역 광해조사 및 대책연구, 한국자원연구소, p.374.
57. EPA, 1996, Seminar Publication - Manageing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites, EPA625-R-95-007,91p
58. Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G. and Simmons, J.S., 2002, Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems, Proceedings of the 23rd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV, USA, pp.98-109
59. Hedin, R. S. , Nairn , R. W. , Kleinmann , R. L. P. , , Passive Treatment of Coal Mine Drainage Washington DC. , Bureau of Mines Inf. Circ. IC9389. US. Dep. of the Int. , Bureau of Mines , 1994
60. Arnold, D.E. 1991. Diversion wells - A low-cost approach to treatment of acid mine drainage. In : Proceedings, Twelfth West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, April 3-4, 1991, Morgantown, WV..
61. Gusek, J.J., 2002, Sulfate-reducing bioreactor design and operating issues : Is this the passive treatment technology for your mine drainage?, 2002 NAAML P Annual Conference, 14p.
62. Perry, A. and Kleinmann, R.L.P, 1991, The use of constructed wetlands in the treatment of acid mine drainage, Natural Resources Forum, pp.178-184
63. Kleinmann, R.L.P. and Hedin, R.S., 1993, Treat mine water using passive methods, Pollution Engineering, pp.20-22
64. Hedin R.S., Hammack R.W. and Hyman D.M.,1989. Potential importance of

- sulfate reduction process in wetlands constructed to treat mine drainage. In : Constructed wetlands for wastewater treatment. Hammer, D.A.(Ed.), Lewis Publishers, Chelsea, MI., pp.508-514
65. Hammack, R.W., Dvorak, D.H. and Edenborn, H.M., 1993, The use of biogenic hydrogen sulfide to selectively recover copper and zinc from a severely contaminated mine drainage, In: Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium, JacksonHole, WY, USA, pp.631-640
 66. Umita, T. , Biological Mine Drainage Treatment , Resource Conservation & Recycling Vol. 16 , pp. 179~188 , 1996
 67. Kolmert, A. , Johnson , D. B. , , Remediation of Acidic Waste Waters using Immobilized Acidophilic Sulfate Reducing Bacteria. Vol. 76 , pp. 836-843 , J. Chem. Technol. Biotechnol. , 2001
 68. White, C. , Gadd , G. M. , Mixed Sulphate Reducing Bacterial Cultures for Bioprecipitation of Toxic Metals : Factorial and Response-Surface Analysis of the Effects of Dillution Rate , Sulfate and Substrate Concentration Vol. 142 , pp. 2197~2205 , Microbiology , 1996
 69. Dvorak, D. H , Hedin, R. S. , Edenbron. , H. M. , McIntire , P. E. , , Treatment of Metal Contaminated Water using Bacterial Sulfate Reduction : Results from Pilot-scale Reactors Vol. 40 , pp. 609~616 , Biotechnol. Boieng. , 1992
 70. Wakao, N. , Takahara, T. , Sakurai, Y. , Shlota, H. , , A Treatment of Acid Mine Water using Sulfate Reducing Bacteria Vol. 57 , pp. 445~452 , J. Ferment. Technol. , 1979
 71. Bechard, G. , Yamazaki, H. , Gould. , W. D. , Bedard, P. , , Use of Cellulosic Substrates for the Microbial Treatment of Acid Mine Drainage Vol. 23 , pp. 111~116 , Journal of Environmental Quality , 1994
 72. Hendricks, A. C. , , The Use of Artificial Wetland to Treat Acid Mine Drainage

- Montreal, Canada , In Proceeding of the International Conference on the Abatement
73. Skousen, J. , , Overview of Passive Systems for Treating Acid Mine Drainage Vol. 27 , No. 2 , pp. 34~43 , Green Lands , 1997
 74. Kepler, D. A. , McCleary , E. C. , , Successive Alkalinity Producing Systems for the Treatment of Acidic Mine Drainage pp. 195~204 , Pittsburgh, PA , Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference , 1994
 75. Menendez, R. , Clayton , J. L. , Zurbuch , P. E. , Sherlock , S. M. , Rauch , H. W. , Renton , J. J. , , Sand-sized limestone treatment of streams impacted by acid mine drainage. Wat. Air Soil Pollution 124 , pp. 411~428 , 2000
 76. 심연식, 함주익(1996) 폐광된 탄광의 갱내수 유출실태와 오염 및 처리방안 검토. 화학공학의 이론과 응용, 한국화학공학회지, 제2권, 제2호, pp1975~1978
 77. Gusek, J.J. and Wildeman, T.R., 2002, Passive treatment of aluminum-bearing acid rock drainage, Proceedings of the 23rd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV, USA, p. 9.
 78. 윤주영, 심광보, 문지웅, 오유근, “나노다공성 NiO-SiO₂ 가교화 점토의 합성 및 가교물질의 표면개질 연구” , Journal of Korean Ceramic Society, Vol. 41, No. 1, pp.81~85, 2004.
 79. 전효택, 제현국, 이지민, 이소영, 박진희 " 폐광지역 수계내의 비소의 용출",
 80. 崔亨燮외, “鑛物處理工學(下卷)", 塔出版社, pp.282-291, 1981.
 81. 최재영, 박영태, 양중석, 이주영, "반응성 물질을 이용한 영동탄광배수에 포함된 철과 망간의 제거", 광해방지기술 Vol. 2. No. 1 (2008) pp. 64~73 (Sposito, 1989)
 82. Skousen, J. , Rose, A. , Geidel, G. , Foreman, J. , Evans, R. and Hellier, W. , 1998, Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine

drainage,The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia Univ.,Morgantown, WV, USA,p. 132.

83. 안남규, 중앙대학교, 석사학원논문, "슬러지분리형알칼리생성조를 이용한 산 폐수 중화처리", 2006.

